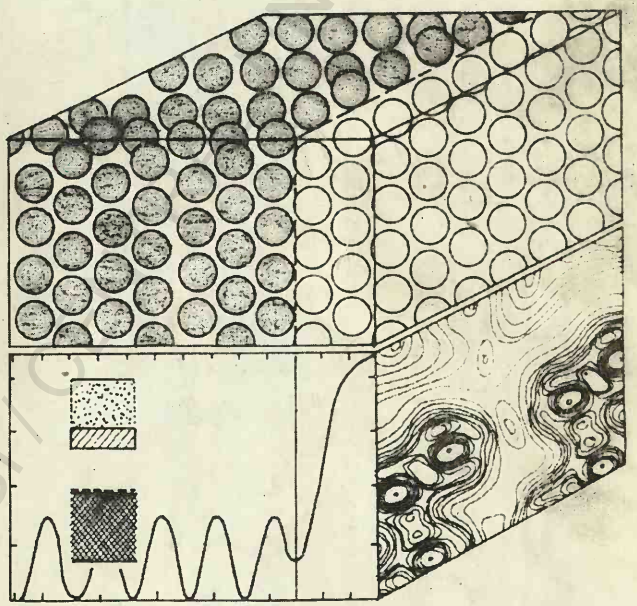
Nicolae Sulițanu

FIZICA SUPRAFEȚEI SOLIDE



Editura Universității „Al. I. Cuza“ Iași

BCU IAȘI

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAŞI
FIZICA
III 11916

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Nicolae Sulițanu

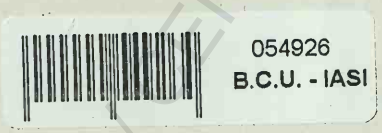
FIZICA SUPRAFEȚEI SOLIDE

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Nicolae Sulițanu

FIZICA SUPRAFEȚEI SOLIDE

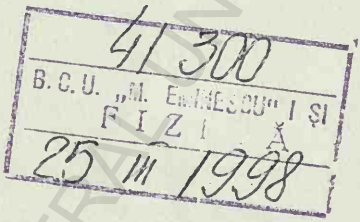
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza"
Iași – 1997

Referenți:

Prof. dr. **I.D. Bursuc,** Universitatea „Al. I. Cuza" Iași
Prof. dr. **Gh. Zet,** Universitatea Tehnică „Gh. Asachi" Iași
Prof. dr. **Gh.I. Rusu,** Universitatea „Al. I. Cuza" Iași



ISBN 973-9312-05-5

© Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza"
6600 – Iași, str. Păcurari nº 9, tel. 032/114.947

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Soției, Mihaela și fiicei, Alina,
pentru permanenta înțelegere
și susținere morală

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Prefață XIII

I. STAREA SOLIDĂ 1

1.1 **Corpurile solide. Clasificare** 1
1.2 **Elementele structurii cristaline ideale** 2
1.3 **Elemente și operații de simetrie cristalină** 7
1.4 **Rețeaua reciprocă (inversă)** 11
1.5 **Reprezentarea grafică a cristalelor** 15
1.6 **Structuri cristaline reale** 16
1.7 **Structuri cristaline neideale** 23
1.8 **Defecte în cristale** 24
1.8.1 *Defecte cristalografice* 24
1.8.2 *Defecte energetice* 28
1.9 **Starea amorfă (necristalină)** 29
1.9.1 *Obținerea materialelor amorfe* 29
1.9.2 *Caracterizarea structurii amorfe* 31
Bibliografie 34

II. METODE DE OBȚINERE A STRATURILOR SUBȚIRI 36

2.1 **Considerații generale. Alegerea metodei** 36
2.2 **Metoda depunerii prin evaporare termică în vid** 38
2.3 **Metoda pulverizării catodice** 41
2.4 **Metode chimice de obținere a straturilor subțiri** 44
2.4.1 *Obținerea pe cale electrochimică din soluție. Electroliza* 44
2.4.2 *Reducerea chimică a soluției sau metoda depunerii autocatalitice fără curent* 46
2.4.3 *Depunerea chimică din vapori* 47
2.5 **Creșterea epitaxială a straturilor subțiri** 49
2.6 **Straturi subțiri necristaline (amorfe)** 53

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.7 **Mecanisme și teorii privind formarea (creșterea) straturilor subțiri** 57
2.7.1 *Teoria adsorbției* 57
2.7.2 *Teoria termodinamică* 59
2.7.3 *Teoria atomică sau statistică* 60
Bibliografie 68

III. ELECTRONUL, PARTICULA ȘI UNDA. STĂRI ENERGETICE ALE ELECTRONULUI 71
3.1 **Introducere** 71
3.2 **Sarcina electrică elementară. Electronul** 71
3.3 **Unde electronice. Viteză de fază, viteză de grup** 73
3.4 **Spinul electronului** 76
3.5 **Sisteme de electroni. Principiul indiscernabilității particulelor identice** 79
3.6 **Principiul de excluziune Pauli și tabelul periodic al elementelor** 80
3.7 **Tipuri de mișcări ale electronului** 87
3.7.1 *Mișcarea electronului liber. Spectrul energetic continuu* 87
3.7.2 *Mișcarea electronului în cutia de potențial. Stări energetice discrete* 88
3.7.3 *Mișcarea electronului într-un potențial periodic. Teorema lui Bloch. Benzi de energie* 95
3.7.4 *Mișcarea electronului în prezența unei bariere de potențial. Efectul tunel* 99
3.7.5 *Electronul într-o mișcare oscilatorie* 105
3.7.6 *Mișcarea electronului în prezența câmpurilor electrice și magnetice* .107
3.8 **Microscopie electronică** 111
3.8.1 *Lentile electrostatice* 112
3.8.2 *Oglinzi magnetice* 115
3.8.3 *Lentile magnetice cuadrupolare* 117
3.8.4 *Tipuri de microscoape electronice* 120
Bibliografie 124

IV. STRUCTURA ENERGETICĂ A STĂRII SOLIDE 126
4.1 **Introducere** 126
4.2 **Benzi de energie** 126
4.3 **Clasificarea corpurilor solide. Metale, dielectrici, semiconductori** 132
4.4 **Ecuația Schrödinger pentru electron în câmpul ionilor din rețea** 135
4.5 **Aproximația electronilor strâns legați (localizați)** 137
4.6 **Aproximația electronilor slab legați (cvasiliberi, colectivizați)** 143
4.7 **Suprafețe izoenergetice. Suprafețe Fermi** 150
4.7.1 *Caracterizarea suprafețelor izoenergetice* 150
4.7.2 *Modele pentru studiul suprafeței Fermi* 152

4.7.3 *Clasificarea metalelor din punctul de vedere al formei suprafețelor Fermi* 156
4.8 **Niveluri (stări) energetice locale în corpul solid** 156
4.8.1 *Niveluri localizate de impurități de substituție* 157
4.8.2 *Niveluri localizate de defectele de structură* 161
4.8.3 *Niveluri excitonice și polaronice* 162
4.9 **Metode experimentale de studiu al spectrului energetic al electronilor în solide** 164
4.9.1 *Fenomene de transport* 166
4.9.2 *Rezonanța ciclotronică* 169
4.9.3 *Rezonanța magnetoacustică* 172
Bibliografie 175

V. STRUCTURA SUPRAFEȚELOR 177

5.1 **Introducere** 177
5.2 **Elementele structurii de suprafață. Notații** 177
5.3 **Caracterizarea suprafețelor. Natura suprafeței corpurilor solide** 179
5.4 **Structuri ale suprafețelor** 182
5.4.1 *Suprafețele metalelor* 182
5.4.2 *Suprafețele semiconductorilor* 183
5.5 **Defecte pe suprafață** 185
Bibliografie 187

VI. FENOMENE DE EMISIE ELECTRONICĂ 189

6.1 **Introducere** 189
6.2 **Emisia termoelectronică sau termoionică** 190
6.3 **Studiul experimental al emisiei termoelectronice. Determinarea lucrului de extracție** 196
6.4 **Emisia termoelectronică în prezența unui câmp electric intens. Efectul Schottky** 199
6.5 **Emisia de câmp (autoelectronică)** 203
6.6 **Generarea și focalizarea fasciculelor de electroni. Aplicații** 208
6.6.1 *Obținerea fasciculelor de electroni* 208
6.6.2 *Obținerea fasciculelor intense de electroni și ioni* 209
6.6.3 *Utilizarea fasciculelor de electroni* 213
6.7 **Microscopia electronică cu efect de câmp** 216
6.8 **Microscopia ionică de câmp** 218
6.9 **Emisia fotoelectronică** 226
6.9.1 *Legile emisiei fotoelectronice. Densitatea curentului fotoelectronic* 226
6.9.2 *Caracteristici spectrale* 229
6.9.3 *Microscoape electronice cu fotoemisie* 230

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.10 **Efectul Auger** 230
6.11 **Emisia electronică secundară** 235
6.11.1 *Fenomenul emisiei secundare* 235
6.11.2 *Tubul catodic cu memorie* 237
Bibliografie 239

VII. **PROPRIETĂȚI ELECTRONICE ALE SUPRAFEȚELOR** 242

7.1 **Introducere** 242
7.2 **Funcția de lucru electronică de suprafață** 242
7.2.1 *Definirea funcției de lucru de suprafață* 242
7.2.2 *Dependența funcției de lucru de structura și reactivitatea suprafeței* 244
7.2.3 *Modelul jelium pentru calculul funcției de lucru de suprafață* 247
7.2.4 *Modelul rețelei de ioni pentru calculul funcției de lucru de suprafață* 251
7.3 **Rolul suprafeței în emisia electronică de câmp** 253
7.4 **Fotoemisia de suprafață** 256
7.5 **Plasmoni de suprafață** 259
7.6 **Stări locale de suprafață** 263
Bibliografie 264

VIII. **STĂRI DE SUPRAFAȚĂ** 266

8.1 **Tipuri de stări de suprafață** 266
8.2 **Teoria stărilor de suprafață** 270
8.3 **Distribuția stărilor de suprafață** 273
8.4 **Conductivitatea electrică de suprafață** 278
8.5 **Efectul de câmp la suprafață** 282
8.6 **Recombinarea purtătorilor de sarcină la suprafață** 284
Bibliografie 288

IX. **ADSORBȚIA LA SUPRAFAȚA CORPURILOR SOLIDE** 290

9.1 **Caracteristici generale ale procesului de adsorbție** 290
9.2 **Forțe efective de legătură ale atomilor și moleculelor la adsorbția pe suprafețele solidelor** 291
9.2.1 *Forțe Van der Waals. Adsorbția fizică* 292
9.2.2 *Forțe de schimb. Chemisorbția slabă* 293
9.2.3 *Forțe electrostatice (heteropolare). Chemisorbția puternică* 293
9.3 **Termodinamica adsorbției de echilibru** 294
9.3.1 *Ecuația de stare a adsorbției. Izotermele Langmuir* 294
9.3.2 *Călduri de adsorbție* 295

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9.4 **Teorii electronice ale adsorbției** 299
9.4.1 *Modelul combinației liniare a orbitalilor atomici (moleculari). Teoria Newns-Anderson* 300
9.4.2 *Modelul legăturii de valență sau aproximația Schrieffer-Paulson-Gomer* 302
9.4.3 *Metoda răspunsului liniar* 304
9.5 **Desorbția** 305
9.5.1 *Desorbția termică* 305
9.5.2 *Desorbția la impactul electronic* 306
9.5.3 *Fotodesorbția* 307
9.5.4 *Desorbția la impactul ionic* 307
9.5.5 *Desorbția în câmp electric* 308
Bibliografie 309

X. **MAGNETISMUL SUPRAFEȚEI SOLIDE** 311

10.1 **Introducere** 311
10.2 **Caracterizarea suprafețelor din punct de vedere magnetic** 312
10.2.1 *Momentul magnetic la suprafață* 312
10.2.2 *Anizotropia magnetică de suprafață* 313
10.2.3 *Structuri magnetice induse de suprafață* 315
10.3 **Modelul magnetismului de suprafață. Magnetizația de suprafață** 316
10.3.1 *Modelul suprafeței (100) de spini ½ a unui feromagneti Ising ½* 316
10.3.2 *Diagrama tranziției magnetice de fază. Fenomene critice* 317
10.3.3 *Curba magnetizației de suprafață* 320
10.3.4 *Legea $T^{3/2}$ a magnetizației de suprafață* 324
10.4 **Modelul anizotropiei de suprafață** 325
10.4.1 *Modelul suprafeței (100) de spini 1 al unui feromagnet Ising ½* 325
10.4.2 *Comportări tricritice de suprafață* 326
10.4.3 *Fenomene critice* 329
10.5 **Distribuția aleatorie a anizotropiei la suprafață sau la interfață** 330
Bibliografie 333

XI. **METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE DE STUDIU A SUPRAFEȚELOR** 337

11.1 **Introducere** 337
11.2 **Difracția electronilor de energie joasă (DEEJ)** 338
11.3 **Spectroscopia cu electroni Auger (SEA)** 341
11.4 **Microscopia cu efect tunel** ....
11.4.1 *Microscopia electronică cu efect tunel* 347
11.4.2 *Microscopia fotonică cu efect tunel* 353

BCU IASI - UNIVERSITY LIBRARY

11.5 **Spectroscopia bazată pe efectul tunel inelastic** 357
11.6 **Spectroscopia Mössbauer de suprafață** 361
11.6.1 *Efectul Mössbauer sau rezonanța nucleară gama* 361
11.6.2 *Schema de principiu și părțile componente ale unui spectrometru Mössbauer* 365
11.6.3 *Particularități ale efectului Mössbauer la suprafața (interfața) solidelor și la straturi subțiri. Aplicații* 367
Bibliografie 371

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Cercetările legate de fizica corpului solid, în general și de fizica suprafeței solide, în particular, au cunoscut o dezvoltare deosebită în ultimele două decenii. Acestea au fost determinate de descoperirea și perfecționarea unor tehncii experimentale adecvate studiului fenomenelor de suprafață (interfață) cum ar fi microscopia cu efect tunel (electronică și fotonică), precum și a dezvoltării tehnicii vidului ultrainalt (10^{-8}-10^{-12} Torr).

Suprafața unui solid poate fi privită, dintr-un anumit punct de vedere, ca o fază distinctă a materiei, cu proprietăți fizice și chimice care diferă de proprietățile masivului și ale fazei moleculare gazoase sau lichide. Proprietățile electronice ale suprafeței (interfeței) trebuie să reflecte mult mai mult caracterul de localizare la suprafață decât în volum, ceea ce impune o abordare și o tratare a acestora într-un cadru aparte. Deoarece fenomenele de suprafață studiate în prezent sunt foarte numeroase, a încerca abordarea tuturor aspectelor legate de acestea este o sarcină dificil de realizat în cadrul unui singur volum. De aceea, lucrarea prezintă o selecție a principalelor proprietăți și fenomene de suprafață și anume a acelora cu impactul cel mai mare în elucidarea unor probleme care stau la baza îmbunătățirii proiectării și funcționării unor dispozitive cu corp solid. Rezultatele teoriilor care urmăresc să explice fenomenele descrise, sunt confruntate cu datele experimentale publicate în literatura de specialitate. De asemenea, sunt prezentate cele mai utilizate metode și tehnici experimentale de studiu a suprafețelor (microscopia cu efect de câmp, spectroscopia Auger, microscopia cu efect tunel, spectroscopia Mössbauer etc.). Cititorii vor găsi trimiteri la un număr mare de referințe din literatura de specialitate, oferindu-li-se astfel o bibliografie cât mai completă și la zi din domeniu.

Lucrarea de față, prin modul de prezentare a problemelor, se adresează atât celor care iau cunoștință pentru prima dată de acest domeniu al fizicii corpului solid cât și celor deja preocupați de subiect, cu atât mai mult cu cât este prima lucrare cu un asemenea conținut din literatura românească.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Progresele microelectronicii actuale sunt legate în mare măsură de fenomenele de suprafață și mai puțin de cele de volum. Fizica suprafeței are o mare importanță în aplicațiile tehnologice, ca de exemplu: controlul funcției de lucru a metalelor și semiconductoarelor, fizica interfețelor (joncțiunilor), dispozitivele cu corp solid cu efect de câmp, creșterea epitaxială din fasciculul molecular, chemisorbția și cataliza, coroziunea și durificarea suprafeței, magnetismul straturilor subțiri și a sistemelor multistrat etc. Din acest punct de vedere, consider că lucrarea va trezi interesul colegilor și studenților de la facultățile de fizică, electronică, știința și ingineria materialelor, chimie, în speranța că vor găsi totdeauna un răspuns, mai mult sau mai puțin complet, la problemele care-i preocupă din domeniul fizicii suprafeței corpului solid.

În ultimii ani a crescut în mod considerabil gradul de înțelegere a fenomenelor de suprafață, fenomene ce se desfășoară la scară microscopică, cercetările în domeniu dezvoltându-se consdierabil și dobândind un pronunțat caracter interdisciplinar (fizică, electronică, chimie, metalurgie). Interesul pentru cunoașterea și studiul fenomenelor de suprafață s-a extins, în consecință, din mediul fizicienilor și în acela al inginerilor și chimiștilor. Sper că aceștia vor primi cu interes lucrarea.

Adresez mulțumirile mele prof. dr. I.D. Bursuc, prof. dr. Gh. Zet și prof. dr. Gh.I. Rusu pentru discuțiile deosebit de utile avute cu privire la conținutul lucrării și interesul acordat publicării ei.

Mulțumesc d-nei Emilia Ostan și d-nei Mădălina Dumitru pentru sprijinul acordat realizării deosebit de îngrijite a părții grafice și culegerii competente a textului.

Adresez pe această cale mulțumiri cititorilor care-mi vor comunica orice sugestie și observație privind conținutul și forma lucrării.

În încheiere, autorul aduce respectuoase mulțumiri Editurii Universității „Alexandru Ioan Cuza" pentru concursul acordat la publicarea acestei lucrări.

Autorul

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

STAREA SOLIDĂ

CAPITOLUL 1

1.1 Corpurile solide. Clasificare

Există mai multe moduri de clasificare a corpurilor solide, nici unul din ele nu poate însă cuprinde toate aspectele caracteristice. Se foloseşte un mod sau altul, în funcţie de scopul urmărit. Cel mai adecvat mod de clasificare este, poate, cel care pleacă de la structura de benzi de energie şi la care ne vom referi mai târziu.

Din punct de vedere al conductibilităţii electrice, corpurile solide pot fi clasificate în două grupe mari:

– **corpuri conductoare sau metalice**, la care conductivitatea electrică, sigma, are valori mari într-un domeniu larg de temperaturi şi scade proportional cu creşterea temperaturii: $\sigma = 108\text{-}106\ (\Omega \cdot cm)^{-1}$;

– **corpuri semiconductoare şi izolatoare**, la care conductivitatea electrică creşte cu temperatura, aproape exponenţial; valorile lui sigma sunt mici în raport cu cele de la metale; pentru izolatori, conducţia electrică are loc doar la temperaturi foarte ridicate, uneori depăşind temperatura de topire; $\sigma_s = 10^{0}\text{-}10^{5}\ (\Omega \cdot cm)^{-1}$ si $\rho_i < 10^{-8}\ (\Omega \cdot cm)^{-1}$.

Proprietăţile electrice, termice, optice, mecanice ale corpurilor solide depind de modul de aranjare al atomilor şi moleculelor constituente, prin urmare de structura lor.

Din punct de vedere al structurii, corpurile solide pot fi:

– **cristaline;**

– **necristaline (amorfe).**

Caracteristica stării solide cristaline sau a cristalelor este aranjarea ordonată a particulelor componente pe distanţe foarte mari în raport cu distanţele interatomice: putem vorbi astfel de o ordine de rază mare (la distanţă) – "long range order". În acest caz se parcurge un număr extraordinar de mare de distanţe interatomice până când să apară o abatere de la aranjarea regulată a particulelor componente ale cristalului.

Există şi corpuri solide în care aranjarea regulată, ordonarea particulelor componente se întâlneşte pe domenii restrânse, nedepăşind în diametru câţiva Å: 6-7 Å.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spunem că acestea sunt corpuri solide necristaline. Ele se caracterizează printr-o ordine de rază mică (la distanță mică) – "short range order".

Structura cristalină conferă proprietatea de anizotropie, în timp ce corpurile necristaline ar fi izotrope.

Aranjarea periodică a particulelor constituente după trei direcții spațiale constituie simetria internă (simetria cristalină). Forma poliedrică exterioară, determinată de procesele de cristalizare (creștere) constituie simetria externă, geometrică (singonia).

1.2 Elementele structurii cristaline ideale

Corpurile cristaline ideale se caracterizează printr-o dispunere perfect regulată în spațiu a particulelor constituente – avem de-a face cu o periodicitate ideală. Prin aceasta se neglijează existența defectelor și, de asemenea, oscilațiile termice ale particulelor constituente.

Rețeaua spațială reprezintă un aranjament periodic regulat al unei mulțimi infinite de puncte discrete din spațiu, care prin translații repetate se întind la infinit după trei direcții spațiale necoplanare.

Dacă $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sunt trei vectori necoplanari după cele trei direcții necoplanare, prin repetarea cărora se obține rețeaua spațială, observăm că aceștia definesc un paralelipiped numit **celulă elementară** (fig. 1.1).

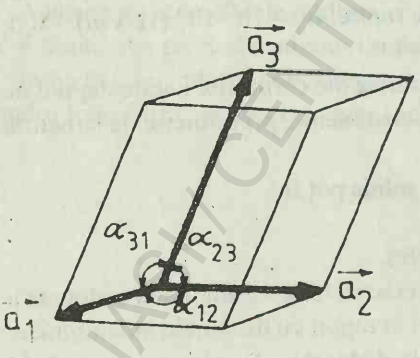


Fig. 1.1

Paralelipipedul vectorilor fundamentali ai rețelei, care definește celula elementară spațială

Prin repetarea prin translație a celulei elementare pe cele trei direcții necoplanare x, y, z se obține întreaga rețea spațială.

Vectorii $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ se numesc **vectori fundamentali ai rețelei** sau vectori de translație (primitivi). Modulele acestor vectori: $|\vec{a}_1| = a_1, |\vec{a}_2| = a_2, |\vec{a}_3| = a_3$ definesc constantele (perioadele) rețelei după cele trei direcții. În funcție de tipul rețelei cristaline, vectorii $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sunt orientați sub unghiurile α_{12}, α_{23}, α_{31}, de mărimi diferite (fig. 1.1).

O relație de tipul:

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad (1.1)$$

definește nodurile rețelei spațiale (fig. 1.2); n_1, n_2, n_3 sunt numere întregi; R_n se numește vectorul rețelei.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

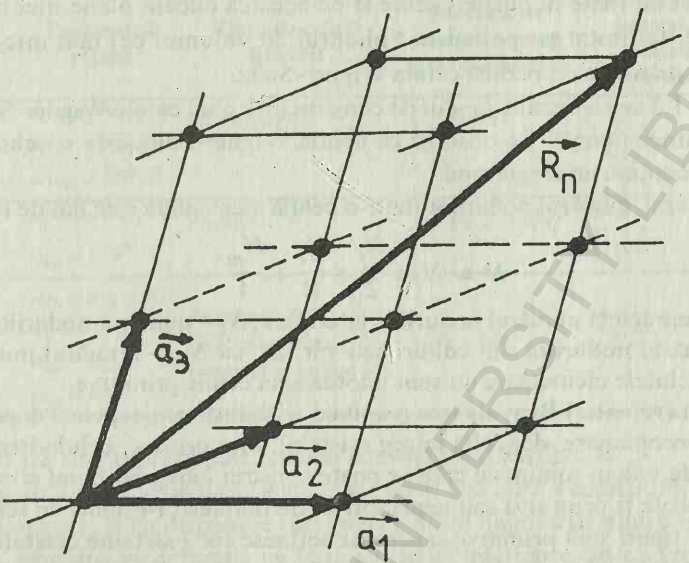


Fig. 1.2
Schema unei rețele spațiale

Rețeaua spațială este o noțiune geometrică, abstractă, după cum rezultă din cele spuse. Dacă atașăm fiecărui nod al rețelei spațiale unul sau mai mulți atomi (molecule), adică o **bază de atomi (molecule)**, atunci se obține o realitate fizică numită **structură cristalină**. La majoritatea metalelor baza este formată dintr-un singur atom.

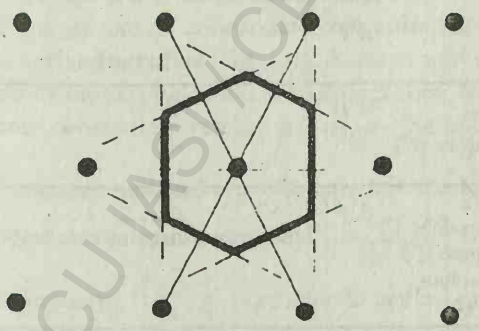


Fig. 1.3
Reprezentarea schematică a modului de construire a unei celule elementare Wigner-Seitz bidimensionale

Celula elementară căreia îi revine un singur nod se numește **celulă primitivă**. Așa este cazul celulei cristaline cu câte un atom în fiecare din cele 8 vârfuri. Deoarece în fiecare celulă există 8 vârfuri ale paralelipipedului și în fiecare vârf se întâlnesc 8 celule vecine, rezultă că fiecare celulă contribuie într-un vârf cu câte 1/8 atomi.

Celula Wigner-Seitz este un tip special de celulă primitivă. Celula Wigner-Seitz se construiește astfel (fig. 1.3): se consideră dreptele care unesc

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

un nod dat cu toate nodurile vecine și pe acestea ducem plane mediatoare astfel încât este delimitat un poliedru. Poliedrul cu volumul cel mai mic rezultat din această construcție reprezintă celula Wigner-Seitz.

În fig. 1.3 se reprezintă modul de construcție a unei celule Wigner-Seitz pentru o rețea bidimensională. Se observă că celula Wigner-Seitz este o celulă primitivă, deoarece conține un singur nod.

În general, numărul nodurilor dintr-o celulă elementară este dat de relația:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8} + \frac{N_m}{4} \qquad (1.2)$$

unde N_i reprezintă numărul nodurilor interioare, N_f – numărul nodurilor de pe fețe, N_c – numărul nodurilor din colțuri sau vârfuri, iar N_m – numărul muchiilor. Prin urmare, celulele elementare nu sunt întotdeauna celule primitive.

Celula (rețeaua) Bravais este o unitate cristalină care, repetată după trei direcții spațiale necoplanare, dezvoltă întreg cristalul. Prin urmare, celula Bravais este un poliedru de volum minim cu care se poate construi întreg edificiul cristalin. Celula Bravais poate fi primitivă sau neprimitivă. Se definesc 14 tipuri de rețele Bravais, din care 7 tipuri sunt primitive și acestea definesc cel 7 **sisteme cristalografice** sau cele 7 **singonii**. În aceste 7 singonii se pot integra toate tipurile de cristale existente în natură. În ordinea creșterii gradului de simetrie, aceste sisteme sunt: triclinic, monoclinic, ortorombic (ortogonal sau rombic), pătratic (tetragonal), romboedric (trigonal), hexagonal, cubic.

Tabelul 1.1 Sisteme cristalografice și rețele Bravais corespunzătoare. Proprietăți de simetrie

Sistemul cristalografic (singonia)	Parametrii rețelei	Tipul de celulă Bravais	Formula de simetrie pentru clasa holoedrică	Simbolul sau notația internațională pentru clasa holoedrică
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $a_{12} \neq a_{23} \neq$ $\neq a_{31} \neq 90^o$	Primitivă (P)	A^1C	$\bar{1}$
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $a_{12} \neq a_{23} \neq$ $\neq a_{31} = 90^o$	Primitivă (P) Cu baze centrate (C)	A^2PC	$\frac{2}{m}$
Ortorombic (ortogonal sau rombic)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $a_{12} = a_{23} =$ $= a_{31} = 90^o$	Primitivă (P) Cu baze centrate (C) Cu fețe centrate (F) Centrată în volum (interstițial) (I)	$A^2A'^2A''^23PC$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
Tetragonal (pătratic)	$a_1 = a_2 = a_3$ $a_{12} = a_{23} =$ $= a_{31} = 90^o$	Primitivă (P) Cu volum centrat (C)	$A^42A^22A'^25PC$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$

Sistemul cristalografic (singonia)	Parametrii rețelei	Tipul de celulă Bravais	Formula de simetrie pentru clasa holoedrică	Simbolul sau notația internațională pentru clasa holoedrică
Romboedric (trigonal)	$a_1 = a_2 = a_3$ $a_{12} = a_{23} =$ $= a_{31} \neq 90^\circ$	Primitivă (P)	$A^3 3A^2 3PC$	$\bar{3}\frac{2}{m}$
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $a_{12} = 120^\circ$	Primitivă (P)	$A^6 6A^2 6A^2 13PC$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
Cubic	$a_{23} = a_{31} = 90^\circ$ $a_1 = a_2 = a_3$ $a_{12} = a_{23} =$ $a_{31} = 90^\circ$	Primitivă (P) Centrată pe fețe (F) Centrată în volum (I)	$3A^4 4A^3 9PC$	$\frac{4}{2}\bar{3}\frac{2}{m}$

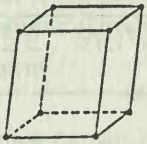
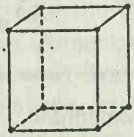
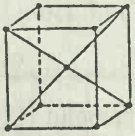
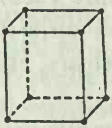
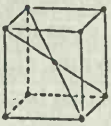
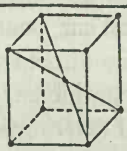
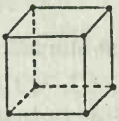
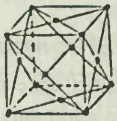
În tabelul 1.2 sunt reprezentate rețelele Bravais tridimensionale.

Singonia se definește pe baza legăturilor ce există între vectorii fundamentali $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ca mărime și ca dispunere (orientare), adică unghiurile dintre vectori. Cu alte cuvinte, singonia se definește pe baza simetriei interioare, adică a modului de dispunere a bazei de atomi (molecule).

Am specificat că structura cristalină presupune anizotropia proprietăților fizice. În acest caz, pentru a indica anumite direcții sau plane de anizotropie este necesar să definim direcții și plane cristaline. **Direcția cristalină** este definită printr-o dreaptă care conține cel puțin două noduri din rețeaua cristalină, iar **planul cristalin** este planul determinat de cel puțin trei noduri ale rețelei cristaline. În realitate, datorită simetriei de translație, atât dreapta cât și planul cristalin conțin o infinitate de noduri cristaline.

Poziția și orientarea direcțiilor și planelor cristaline pot fi definite în raport cu un sistem de axe de coordonate care coincide cu triedrul celulei primitive, numite și **axe cristalografice** (fig. 1.4). Acestea sunt date prin distanțele din origine la punctele de intersecție cu axele cristalografice. Se consideră ca unitate pentru aceste distanțe constantele rețelei: a_1, a_2, a_3. Să luăm ca exemplu cazul sistemului cubic. Considerăm planul cristalin care taie axele cristalografice la distanțele $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{3}$ în raport cu vectorii fundamentali $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ (fig. 1.4). Dacă se consideră inversul acestor rapoarte, $\frac{3}{1}, \frac{3}{1}, \frac{3}{3}$ și se aduc la același numitor, rezultă numărătorii 9, 9, 3. Cele mai mici numere întregi care păstrează același raport sunt 3, 3, 1 și aceste numere caracterizează poziția planului cristalin și poartă numele de **indicii Miller**. Analog se obțin indicii Miller pentru o direcție cristalină. Pentru planul cristalin, indicii

Tabelul 1.2 Rețele Bravais tridimensionale

SISTEMUL CRISTALOGRAFIC SINGONIA	TIPUL DE CELULA BRAVAIS			
	PRIMITIVA P	CU BAZE CENTRATE C	CU FETE CENTRATE F	CU VOLUM CENTRAT (INTERSTITIAL) I
TRICLINIC				
MONOCLINIC				
ORTOROMBIC				
TETRAGONAL				
ROMBOEDRIC				
HEXAGONAL				
CUBIC				

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

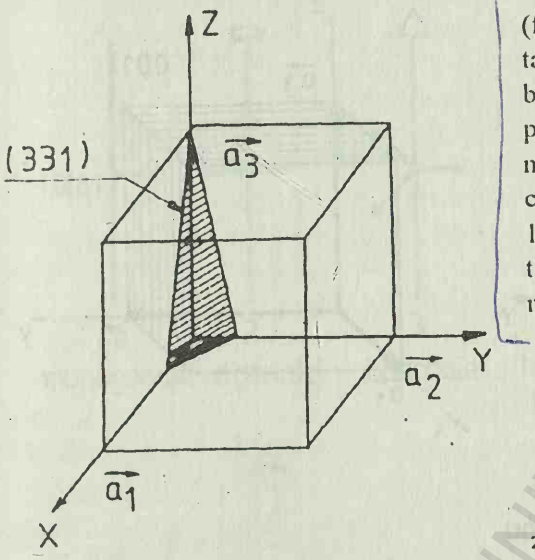


Fig. 1.4
Poziționarea planului cristalin de indici Miller 3, 3, 1 pentru sistemul cubic

Miller se scriu în paranteze rotunde (fig. 1.5 a), iar pentru direcțiile cristaline în paranteze drepte (fig. 1.5 b). Pentru direcțiile cristaline perpendiculare pe o axă și pentru planele cristaline paralele la o axă, se consideră indicii Miller zero (fig. 1.5 b, c). Pentru indicii Miller negativi se ia semnul minus deasupra numărului (fig. 1.5 b).

1.3 Elemente și operații de simetrie cristalină

Starea cristalină se caracterizează printr-o repartiție regulată a atomilor într-o rețea tridimensională, care se poate obține prin repetarea în trei dimensiuni a unei celule alease ca unitate.

Dacă periodicitatea este strict riguroasă, avem de-a face cu un monocristal.

În majoritatea cazurilor, periodicitatea structurii cristaline se repetă numai pentru mici porțiuni din cristal, a căror dimensiune variază de la dimensiuni macroscopice la câțiva angströmi. Materialul se numește în acest caz policristal și este format dintr-un aglomerat de cristale (grăunți cristalini).

Prin simetrie cristalină se înțelege proprietatea cristalelor de a prezenta o așezare regulată a fețelor, muchiilor, colțurilor, precum și a atomilor constituenți.

La un cristal se poate deosebi, deci, o simetrie externă a formelor cristalografice și o simetrie internă a rețelei cristaline. Între aceste două tipuri de simetrie cristalină există o strânsă legătură, dat fiind că forma exterioară a cristalelor este o consecință a structurii interne (reticulare).

Substanțele cristaline posedă simetrie de translație, care este caracterizată prin: rețele Bravais – simetria internă; axe de simetrie simple de rotație, axe elicoidale, axe de rotație – inversie, plane simple de simetrie și plane de alunecare de oglindire, centru de simetrie – simetria externă. Cele din urmă reprezintă elementele de simetrie externă legate numai de forma exterioară a cristalului.

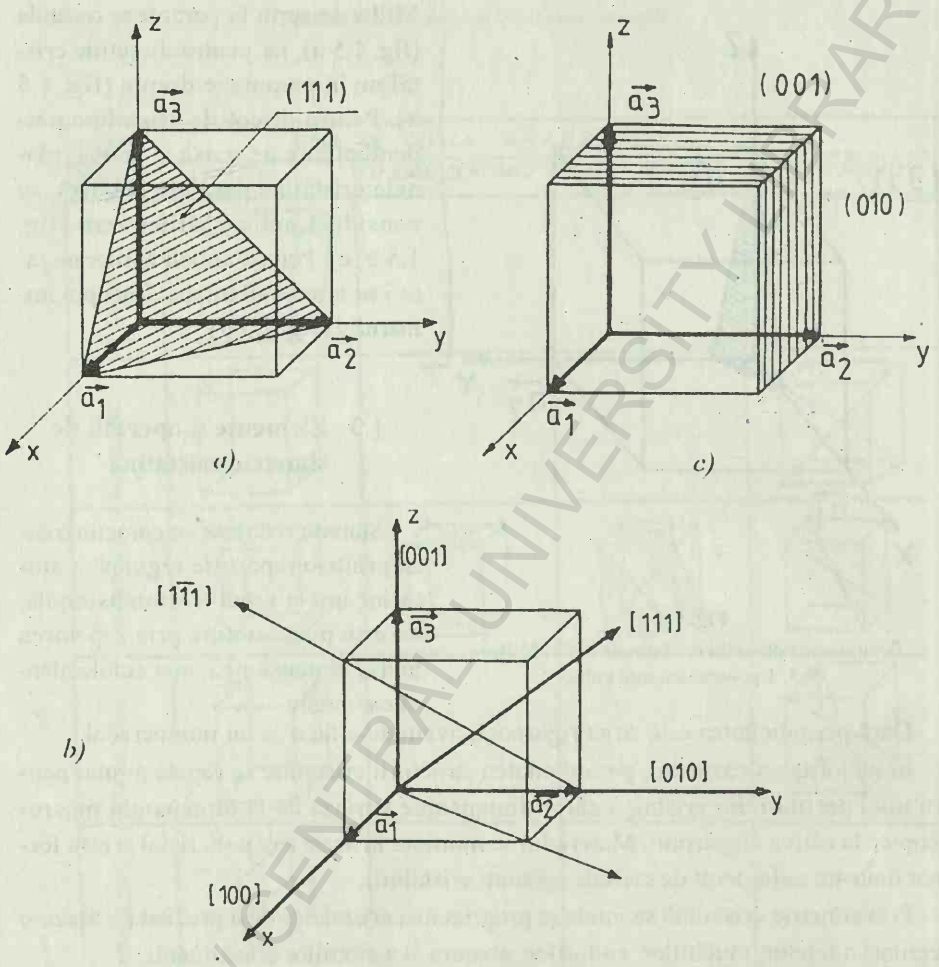
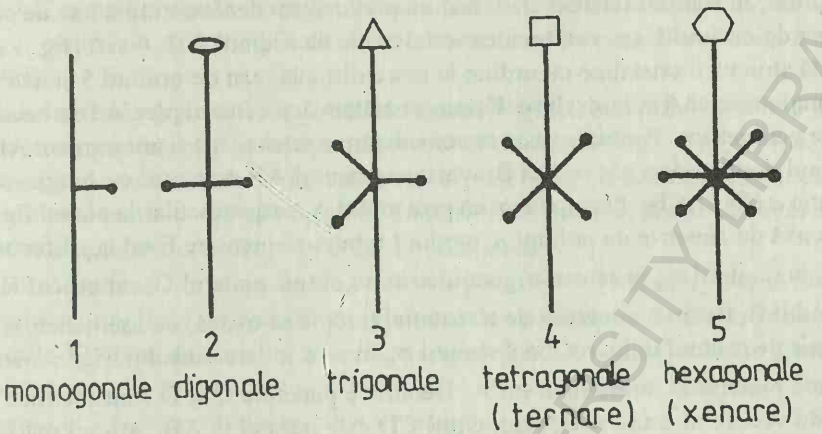


Fig. 1.5

Reprezentarea schematică și notația corespunzătoare unor plane și direcții cristaline pentru sistemul cubic: pentru planele cristaline, indicii Miller se scriu în paranteze rotunde (b) și (c); pentru direcțiile cristaline, indicii Miller se scriu în paranteze drepte (a)

Axele, planele și centrul de simetrie se pun în evidență cu ajutorul operațiilor de simetrie. Prin operație de simetrie se înțelege o transformare la care este supus cristalul, în urma căreia revine într-o poziție "identică" cu el însuși. Spunem că cristalul trece în el însuși. Operațiile de simetrie corespunzătoare elementelor de simetrie sunt: rotația, reflexia (oglindirea) și inversiunea (inversia).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY



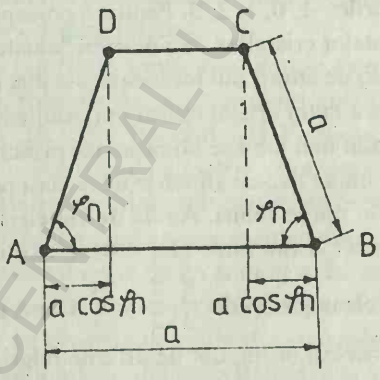


Fig. 1.6

a) Tipuri de axe de simetrie cristalină; b) Reprezentarea schematică cu ajutorul căreia se demonstrează inexistența axelor de simetrie de ordinul 5 și de ordin mai mare ca 6

Axele de simetrie sunt direcții în cristal în jurul cărora, rotind cristalul cu 2π radiani, acesta revine de n ori într-o poziție identică cu cea inițială. Operația de simetrie se numește rotație, iar n ordinul axei de simetrie. Valoarea lui n este dată de raportul $n = \frac{2\pi}{\varphi_n}$, unde φ_n este unghiul minim (elementar) de rotație după care cristalul coincide cu el însuși. Un corp de dimensiuni finite poate avea axe de simetrie de

BCU "M. Eminescu" IAȘI
BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

orice ordin, în schimb rețeaua cristalină nu poate avea decât anumite axe de simetrie: axa de ordinul 1 sau rotația identică și axele de ordinul 2, 3, 4 și 6 (fig. 1.6 a). Datorită structurii cristaline cu ordine la mare distanță, axa de ordinul 5 și axele de ordin mai mare ca 6 sunt excluse. Putem să arătăm acest lucru, plecând de la considerente geometrice. Pentru aceasta să considerăm o rețea plană și un segment AB, A și B fiind două noduri ale rețelei Bravais; segmentul AB este egal cu lungimea de translație a (fig. 1.6 b). Presupunem că prin nodul A, perpendicular la planul figurii, trece o axă de simetrie de ordinul n, unghiul rotației elementare fiind φ_n. Efectuând rotația cu unghiul φ_n în sensul trigonometric, se obține punctul C, simetricul lui B. Prin nodul B, datorită simetriei de translație, trebuie să treacă, de asemenea, o axă de rotație de ordinul n. La rotația de unghi φ_n în sens invers sensului trigonometric, se obține punctul D, simetricul lui A. Deoarece punctele C și D sunt identice din punct de vedere al translației, segmentul CD este paralel la AB. Atunci mărimea segmentului CD = x trebuie să fie un multiplu întreg k al perioadei de translație, AB = a, adică $x = k$-a. Pe de altă parte, din figura 1.6 b rezultă că: $x = a - 2a \cos \varphi_n$. Cunoscând valoarea lui x se obține: $2 \cos \varphi_n = 1 - k = p$. Prin urmare, p poate lua valorile 0, ±1 și ±2, iar k valorile: -1, 0, 1, 2, 3. Pentru n corespund valorile: 1, 6, 4, 3, 2. Totuși, în cazul aglomeratelor cristaline, așa numiții "clusters", ce cuprind un număr de câteva sute (uneori mii) de atomi sau molecule, s-a pus în evidență existența unei simetrii de ordinul 5. Dacă la un cristal există mai multe axe de simetrie de ordine diferite, atunci cele de ordin mai înalt se numesc axe principale de simetrie. În cazul în care un cristal are mai multe axe de simetrie de același ordin, putem deosebi între ele axe de simetrie de mai multe feluri. Axele de simetrie de același ordin se deosebesc prin unghiul pe care îl fac între ele. Astfel, axele binare echivalente (de același fel) pot face între ele unghiuri de $\frac{\pi}{3}$, $\frac{\pi}{2}$ și $\frac{\pi}{3}$. O axă de simetrie se notează A^n sau L^n. Axele simple de același ordin, dar de diferite feluri, se pot nota A^n, $A^{/n}$, $A^{//n}$ etc. Simbolul sau notația internațională pentru o axă de simetrie simplă este chiar ordinul ei, n. O axă A^n este de simetrie nu numai pentru fiecare față, muchie sau colț, ci și pentru toate proprietățile cristalului.

Un plan de simetrie este planul care împarte cristalul în două părți egale, astfel încât acestea să corespundă prin oglindire exact ca un corp față de imaginea sa în oglindă. Operația de simetrie corespunzătoare planului de simetrie este reflexia sau oglindirea. Planele de simetrie se notează cu litera P, simbolul internațional fiind m.

Centrul de simetrie este un punct din interiorul cristalului, față de care toate elementele sale sunt simetrice. Centrul de simetrie se notează cu litera C. Operația de simetrie corespunzătoare centrului de simetrie este inversiunea (inversia), de

aceea *C* se mai numește și centru de inversiune. Un cristal nu poate avea decât un singur centru de simetrie. Toate cristalele care au fețe paralele au și un centru de simetrie.

Axele de inversiune sunt direcții în cristal care se obțin printr-o rotație a cristalului cu un anumit unghi, corespunzător axelor de rotație simple 1, 2, 3, 4, 6, combinată cu o inversie simultană în raport cu un punct aflat pe această axă. Acest punct nu coincide numaidecât cu centrul de simetrie al cristalului. Axele de inversiune de diferite ordine se notează cu simbolul internațional $\bar{n}$.

Elementele de simetrie ale cristalelor se pot combina între ele. Există numai 32 de moduri posibile de a combina elementele de simetrie, adică la cristale sunt posibile 32 clase de simetrie sau clase cristalografice. Unele clase de simetrie au elemente de simetrie caracteristice similare. Aceasta duce la gruparea claselor de simetrie în 7 sisteme cristalografice sau singonii (tabelul 1.1).

Cristalele care au aceleași elemente de simetrie ca și rețeau lor, au o simetrie holoedrică. Aceste cristale formează clasa holoedrică a fiecărui sistem cristalografic – 7 clase holoedrice (tabelul 1.1). Cristalele care au mai puține elemente de simetrie decât rețeaua lor, au o simetrie meriedrică. Există 25 clase de simetrie meriedrică cuprinse în cele 7 sisteme cristalografice.

Formula de simetrie cuprinde toate elementele de simetrie redate în formă desfășurată. De exemplu, formula de simetrie pentru clasa holoedrică a sistemului tetragonal se scrie: $A^4 2A^2 2A^{/2} 5PC$ (tabelul 1.1). Formula de simetrie este înlocuită frecvent în cristalografie prinrelația de simetrie, care reprezintă o combinație a simbolurilor internaționale Hermann-Mauguin pentru elementele de simetrie. Notația sau simbolul internațional reține ceea ce este esențial din formula de simetrie și anume, dacă cristalul are axe de simetrie de un anumit ordin simple sau de inversie, dacă cristalul are plane de simetrie perpendiculare pe o axă de simetrie. Simbolul *n/m* indică existența unei axe de simetrie de ordinul *n* și perpendicular pe aceasta există un plan de simetrie *m*. Simbolul *nm* indică existența unei axe de simetrie de ordinul *n* conținută într-un plan de oglindire *m*. Simbolul *mm* indică două plane de oglindire reciproc perpendiculare. În tabelul 1.1 se dă formula de simetrie precum și notația internațională pentru clasa holoedrică a celor 7 singonii.

1.4 Rețeaua reciprocă (inversă)

Noțiunea de rețea reciprocă sau inversă a fost introdusă de către J. Gibbs, care propune ca orientarea și poziția unui plan reticular din rețeaua directă să fie definită prin normala sa. Rețeaua inversă este o rețea fictivă, introducerea ei fiind impusă

datorită anumitor proprietăți pe care le posedă, proprietăți necesare în descrierea cristalografică a corpului solid.

M.J. Buerger propune și un mod de construcție a rețelei reciproce: se stabilește un punct origine în interiorul rețelei directe și din acesta se duc normale la fiecare plan sau set de plane reticulare, de lungime egală cu inversul distanței dintre două plane vecine. În cazul unei rețele unitare, distanțele interplanare sunt egale, altfel planele de indici Miller (hkl) pot să nu fie egale. Capetele acestor normale formează un ansamblu de puncte care constituie rețeau reciprocă corespunzătoare rețelei directe. Prin urmare, rețeaua reciprocă reprezintă o tabelare a tuturor planelor reticulare din rețeaua directă și a distanțelor dintre acestea, prin normalele respective, sau altfel spus, în rețeaua reciprocă fiecărui plan reticular facem să-i corespundă un singur punct care reprezintă un nod al rețelei reciproce.

Poziția nodurilor rețelei reciproce este dată de vectorul rețelei reciproce:

$$\vec{K}_g = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3, \tag{1.3}$$

unde g_1, g_2, g_3 sunt numere întregi, iar $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ se numesc vectorii fundamentali ai rețelei reciproce. Aceștia se definesc în raport cu vectorii fundamentali ai rețelei directe, astfel:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = 2\pi\dfrac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{\Omega_0} \\ \vec{b}_2 = 2\pi\dfrac{\vec{a}_3\times\vec{a}_1}{\Omega_0} \\ \vec{b}_3 = 2\pi\dfrac{\vec{a}_1\times\vec{a}_2}{\Omega_0} \end{cases} \tag{1.4}$$

unde $\Omega_0 = \vec{a}_1(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)$ reprezintă volumul celulei elementare a rețelei directe. Volumul celulei elementare a rețelei inverse este $\Omega_0 = \vec{b}_1(\vec{b}_2\times\vec{b}_3)$, de unde rezultă că între cele două volume există relația:

$$\Omega = (2\pi)^3/\Omega_0 \tag{1.5}$$

Având în vedere expresiile $\vec{b}_1$ (1.4), rezultă că între vectorii fundamentali ai celor două rețele există relația:

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{1.6}$$

cu $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, i = j \\ 0, i \neq j \end{cases}$ simbolul lui Kronecker.

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITARĂ

Relațiile (1.6) ne arată că pentru $i \neq j$, vectorii $\vec{b}_j$ sunt perpendiculari pe vectorii $\vec{a}_i$.

Există o legătură directă între difracția radiațiilor X pe planele reticulare ale unui corp solid cristalin și rețeaua reciprocă. Condiția pentru care are loc fenomenul de difracție este dată de relația Bragg:

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\lambda\,, \qquad (1.7)$$

unde λ este lungimea de undă a radiației X, n ordinul de difracție, iar θ unghiul de incidență al radiațiilor X pe planele cristaline de indici Miller h, k, l, d_{hkl} fiind distanța interplanară.

Rețeaua reciprocă poate fi considerată ca o "imagine" a rețelei directe dată de fasciculul de radiații X.

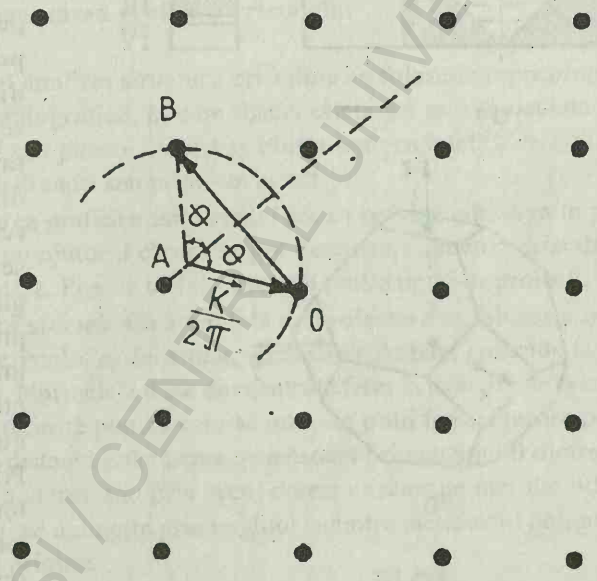


Fig. 1.7

Reprezentare în rețeaua inversă (reciprocă) a direcțiilor undei incidente și difractate de radiații X, prin care se verifică valabilitatea condiției Bragg

Să presupunem acum că reprezentăm în rețeaua inversă vectorul $\vec{k}/2\pi$, cu vârful în originea rețelei; $\vec{k}$ este vectorul de undă al radiației incidente (fig. 1.7). Modulul acestui vector fiind $2\pi / \lambda$, rezultă $AO = 1/\lambda$. Ducând acum o sferă de rază $1/\lambda$ cu originea în A, polul vectorului $\vec{k}/2\pi$, suprafața acestei sfere va atinge unele noduri

UVT IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

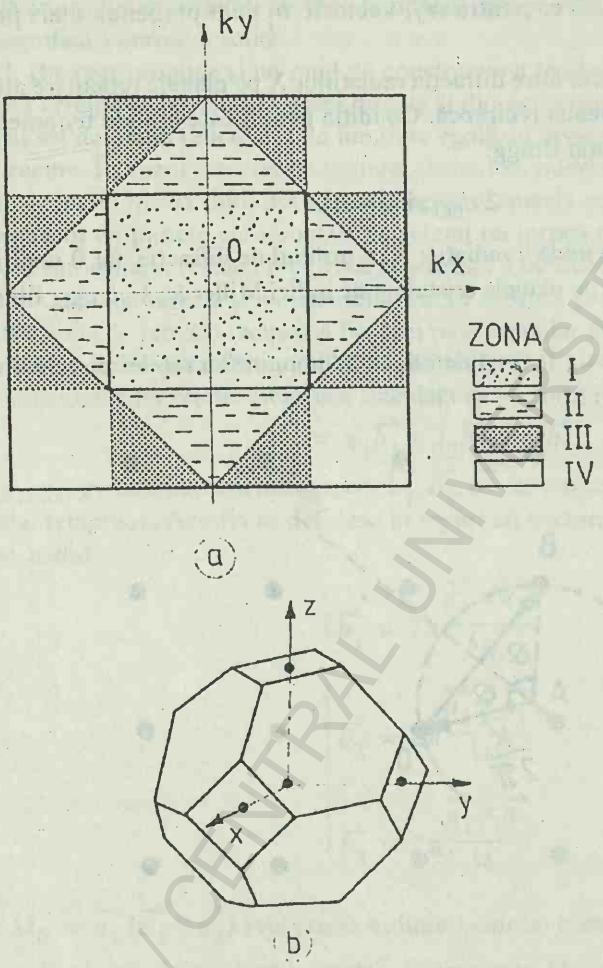


Fig. 1.8
a) Schema zonelor Brillouin I, II și III pentru o rețea pătratică;
b) Zona I Brillouin a unei rețele cubice cu fețe centrate (cfc)

ale rețelei inverse, cum ar fi de exemplu nodul B. Vectorul $\overrightarrow{OB}$ va fi perpendicular pe familia de plane reticulare directe reprezentate în rețeaua inversă prin punctul B. Construim acum perpendiculara pe $\overrightarrow{OB}$ plecând din punctul A, se obține orientarea planului din rețeaua directă (reală) și se determină unghiul 0, care reprezintă unghiul undei incidente cu planul reticular amintit. Prin urmare, vectorul $\overrightarrow{AB}$ reprezintă tocmai direcția undei difractate. Din cele de mai sus, rezultă că introducerea noțiunii de rețea reciprocă a fost determinată de necesitatea interpretării figurilor de difracție ale radiațiilor X.

Ca celulă elementară a rețelei reciproce se poate considera, de asemenea, o celulă de tip Wigner-Seitz, ca în cazul rețelei directe și care este o celulă primitivă și se numește **zonă Brillouin**.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru construcția zonei Brillouin se alege drept origine un nod arbitrar al rețelei reciproce, de la care ducem vectorii K_g la vecinii de ordinul întâi. Intersecția planelor mediatoare la acești vectori delimitează în rețeaua reciprocă un poliedru care constituie prima zonă Brillouin. Analog se poate proceda și cu vecinii de ordinul 2, 3 etc. și se obține a doua, a treia ș.a.m.d. zonă Brillouin. Pentru același cristal, volumele zonelor Brillouin de diferite ordine sunt egale.

În fig. 1.8 a se reprezintă zonele I, II și III Brillouin pentru o rețea plană pătratică, iar în fig. 1.8 b se reprezintă zona I Brillouin a unei rețele cubice cu fețe centrate (cfc). Marginile (fețele) zonelor Brillouin reprezintă plane de reflexie pentru radiațiile X în cristale. Prin urmare, putem determina figura de difracție cu radiații X a cristalului din figura zonelor Brillouin și invers.

1.5 Reprezentarea grafică a cristalelor

În domeniul analizei structurii cristaline se folosește reprezentarea grafică sau proiecțiile cristalografice, în care forma cristalină este proiectată pe un plan prin drepte, cercuri sau puncte. Astfel se obișnuiește ca o față a cristalului să fie reprezentată printr-o dreaptă sau printr-un punct.

Reprezentarea grafică a unui cristal are ca rezultat aducerea în plan a elementelor principale cu ajutorul cărora se pot determina simetria cristalină și parametrii celulei elementare. Practic se folosesc mai multe tipuri de proiecții:

a) **Proiecția sferică.** Ca suprafață de proiectare se folosește o sferă în centrul căreia se află cristalul astfel situat, încât centrul sferei coincide cu originea axelor cristalografice. Normalele duse din centrul sferei la toate fețele cristalului vor intersecta sfera în diferite puncte care se numesc polii feței. Fiecare pol al fețelor este determinat de distanța polară care se măsoară prin unghiul θ dintre normala feței și axa nord-sud a sferei, sau prin arcul corespunzător pe meridianul polului. Longitudinea polului se definește prin unghiul φ dintre meridianul polului și un alt meridian considerat origine.

b) **Proiecția stereografică.** Cristalul este situat în centrul unei sfere, astfel ca originea axelor cristalografice să coincidă cu centrul sferei (fig. 1.9 a). Ca plan de proiecție se consideră planul ecuatorial. Punctul din care se privesc fețele de deasupra planului ecuatorial se află în polul sud (S) al sferei, iar pentru fețele de sub planul ecuatorial acest punct se află în polul nord (N) al sferei.

Se consideră polii tuturor fețelor pe suprafața sferică. Se unesc polii fețelor din emisfera nordică cu polul sud (S) și polii din emisfera sudică cu polul nord (N). Punctele de intersecție ale acestor linii cu planul ecuatorial constituie proiecția ste-

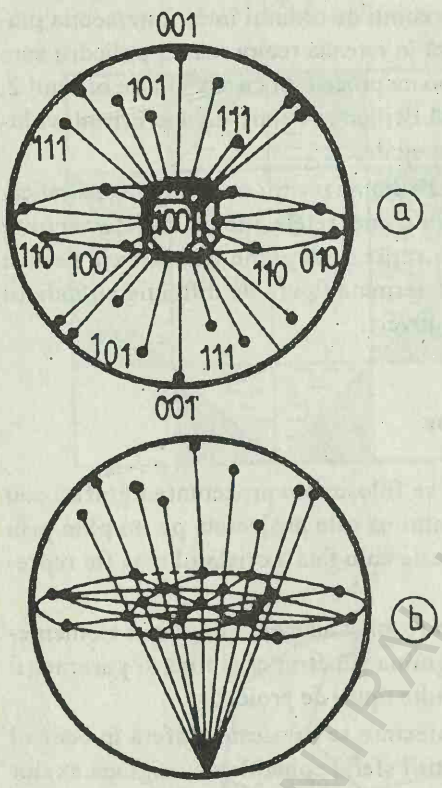


Fig. 1.9

Etapele de execuție ale proiecției stereografice ale unui cristal: a) construirea polilor tuturor fețelor cristalului pe suprafața sferică; b) proiecția stereografică a fețelor cristalului este dată de totalitatea punctelor din planul ecuatorial al sferei

reografică a fețelor cristalului respectiv (fig. 1.9 b). Fazele acestui procedeu sunt redate în figura 1.9.

Determinarea unghiurilor dintre fețele unui cristal la care s-a efectuat proiecția stereografică se face cu ajutorul rețelei Wulf. Rețeaua Wulf cuprinde proiecțiile meridianelor și paralelelor sferei de proiecție pe cercul meridian al acesteia. Proiecția stereografică prezintă următoarele caracteristici:

– proiecția stereografică a unei drepte este un punct;

– proiecția unui cerc de pe sferă este tot un cerc pe planul de proiecție;

– proiecțiile a două curbe de pe sferă au același unghi ca și curbele respective;

– proiecțiile paralelelor de pe sfera de proiecție pe planul cercului ecuatorial sunt niște cercuri concentrice;

– proiecțiile polilor fețelor cozonale se găsesc pe un cerc care trece printr-un diametru al sferei de proiecție. Axa de zonă este dreapta perpendiculară pe planul acestui cerc.

c) **Proiecția ortografică.** Cristalul este situat concentric cu sfera de proiecție. Polii fețelor cristaline sunt proiectați ortogonal pe planul ecuatorial.

1.6 Structuri cristaline reale

Cristalul cuprinde un număr de atomi situați într-o anumită ordine și la anumite distanțe impuse de forțele rezultante (de atracție și respingere). Starea de echilibru este realizată pentru o energie liberă minimă, când fiecare atom interacționează cu un număr maxim de atomi vecini cu atomul considerat.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARA

Deoarece interacțiunile dintre atomii cristalului sunt diferite, în funcție de parametrii geometrici ai cristalului, rezultă că "împachetarea" sau "compactitatea" cristalului diferă și ea. "Coeficientul de compactitate" reprezintă raportul dintre volumul ocupat de atomii cristalului, considerați ca sfere rigide în contact și volumul total al rețelei. Cel mai mare grad de compactitate îl prezintă metalele, deoarece cele mai multe dintre ele cristalizează în sistemul hexagonal compact, c.f.c. sau c.v.c., sisteme care au o valoare mare a coeficientului de compactitate. Gradul de compactitate este de 68% în cazul unei rețele cubice cu volum centrat și de 74% în cazul unei rețele c.f.c. sau h.c.

Unele solide cristalizează în două sau mai multe tipuri de structuri cristaline, în funcție de presiune și temperatură. Trecerea de la un tip de structură la alt tip, adică tranziția dintre două stări alotropice, se numește transformare polimorfă. Cobaltul, de exemplu, trece la temperatura de aproximativ 450° de la structura hexagonală compactă la structura cubică cu fețe centrate, iar Fe trece la 910°C de la structura (cvc) la structura (cfc), pentru ca la temperaturi mai mari de 1390° să aibă loc transformarea inversă, de la o structură (cfc) la cea (cvc):

$$\text{Fe:}\quad \underset{a-Fe}{\overset{cvc}{\longrightarrow}} 910^{o}C \rightarrow \underset{\gamma-Fe}{\overset{cfc}{\longrightarrow}} 1400^{o}C \rightarrow \underset{\delta-Fe}{\overset{cvc}{\longrightarrow}}$$

Față de structura hexagonală simplă, structura compactă cuprinde, pe lângă atomii din vârfuri, încă doi atomi situați în pozițiile O, O, O (în centrul bazelor) și trei atomi în pozițiile $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{2}$, adică în centrul de simetrie a trei din cele șase prisme trigonale (fig. 1.10 a). Numărul de atomi ce revine acestei celule elementare este 6. Cea mai simplă celulă elementară cu care se poate construi cristalul în acest caz este cea reprezentată în figura 1.10 b.

Structura cristalină a diferitelor solide depinde de natura (tipul) legăturilor interatomice; în continuare vom prezenta structura unor substanțe.

1. Cristalele **cubice simple** (CS) prezintă cea mai mică densitate de atomi, de aceea se întâlnesc foarte rar în natură. α-poloniu care apare într-un anumit interval de temperatură cristalizează în sistemul cubic simplu. De asemenea, în acest sistem cristalizează CsCl și încă alte câteva substanțe.

Structurile cristaline simple cubică și hexagonală sunt relativ cele mai simple și totodată cele mai răspândite. Vom da câteva caracteristici structurale ale clorurii de sodiu, clorurii de cesiu, ale diamantului și ale sulfurii de zinc.

a) Clorura de sodiu cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate (cfc). Baza (grupul de atomi asociat rețelei) cuprinde un ion de Na^{+} cu coordonatele atomice

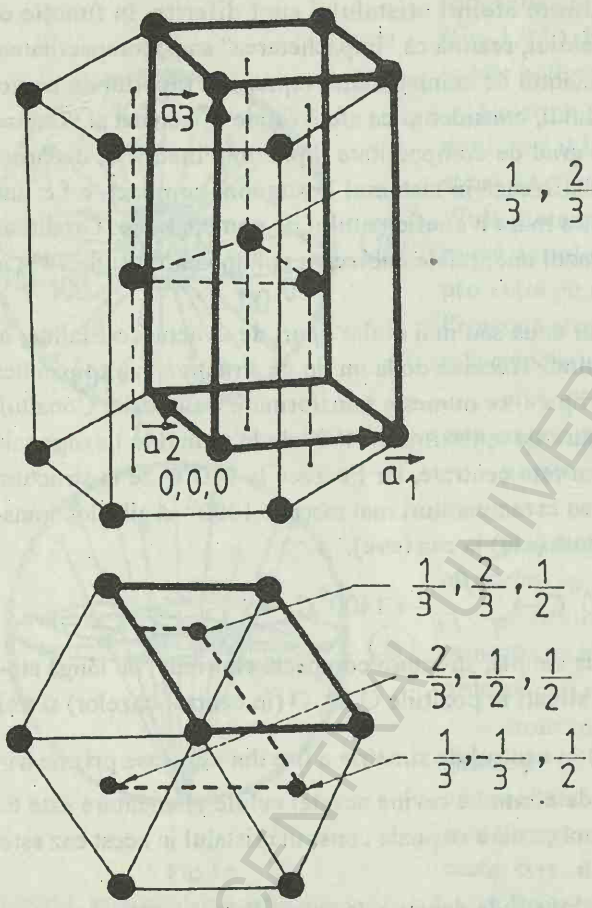


Fig. 1.10
a) Rețea hexagonală compactă;
b) Celula elementară a unei rețele hexagonale compacte

000 și un ion de Cl^- cu coordonatele $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$. Fiecare atom din rețea are ca vecini de ordinul întâi șase atomi de tip opus. În figura 1.11 este prezentată structura cristalină a NaCl.

Cristalele de același tip ca al clorurii de sodiu se mai întâlnesc și la substanțele: LiH (a = 4,08 Å); KCl (a = 6,29 Å); AgBr (a = 5,7 Å); MgO (a = 4,20 Å); MnO (a = 4,43 Å); KBr (a = 6,59 Å).

b) Clorura de cesiu cristalizează în rețeaua cubică simplă în care baza cuprinde ionul Cs^+ cu coordonatele atomice 000 și ionul de Cl^- cu coordonatele $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$. Printre substanțele cu structură de același tip ca a CsCl avem: TlBr (a = 3,97 Å); TlI (a = 4,20 Å); AlNi (a = 2,88 Å); CuZn (a = 2,94 Å); AgMg (a = 3,28 Å); LiHg (a = 3,29 Å); BeCu (a = 2,70 Å) etc.

c) Diamantul cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate (cfc). Celula elementară cuprinde un atom cu coordonatele 000 și un alt atom de coordonate $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$.

Proiecția atomilor din rețea pe o față a cubului este dată în fig. 1.12 a. Punctele 0 și $\frac{1}{2}$ reprezintă atomii din rețeaua cubică cu fețe centrate, iar cele de la distanța $\frac{1}{4}$ și

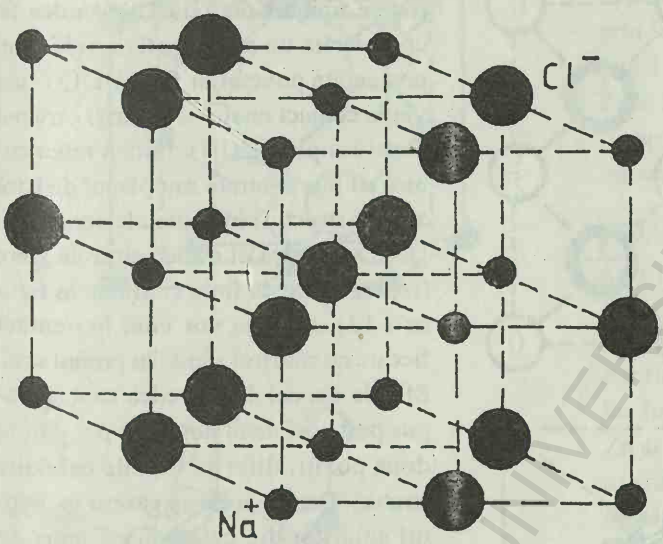


Fig. 1.11
Structura cristalină a NaCl

$\frac{3}{4}$ reprezintă o rețea de același tip dar deplasată după diagonală cu un sfert din lungimea ei. Distribuția spațială a atomilor în rețeaua cristalină a diamantului este dată în figura 1.12 b.

Acest tip de rețea este întâlnit la: C, Si, Ge, Sn cenușiu ș.a.

d) Sulfura de zinc cristalizează sub formă de rețea cubică cu fețe centrate sau rețea hexagonală. La formarea unei structuri cristaline, un același volum interstițial minim

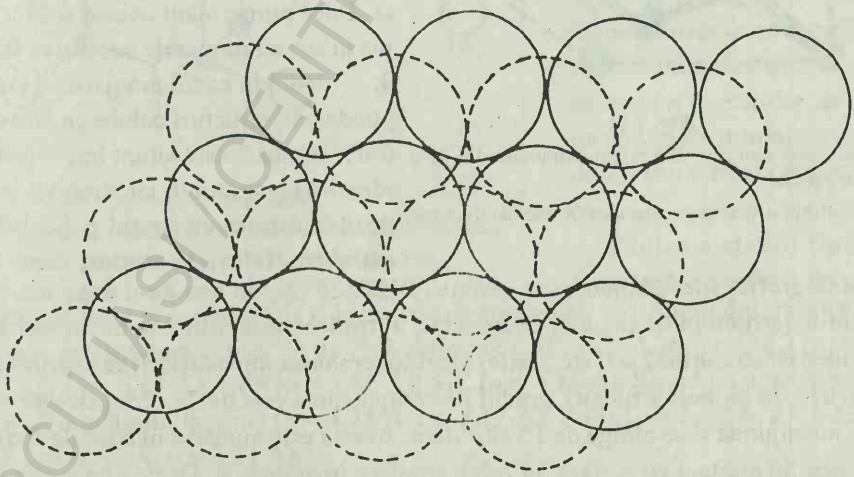


Fig. 1.13
Doua straturi de sfere rigide într-o rețea compactă

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

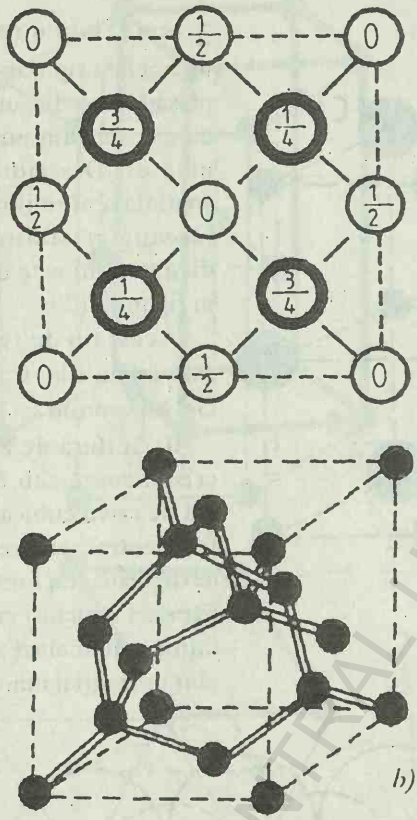


Fig. 1.12

a) Proiecția atomilor din rețeaua diamantului pe o fața a cubului;

b) Distribuția spațială a atomilor în rețeaua diamantului.

se poate obține prin două moduri diferite de aranjare periodică a atomilor. Să considerăm un strat de sfere rigide (reprezentate punctat în figura 1.13) care vin în contact unele cu altele și care pot constitui planul (III) dintr-o rețea cubică cu fețe centrate sau planul de bază al unei structuri hexagonale compacte. Dacă se așează al doilea strat de sfere (reprezentate cu linie continuă în figura 1.13), acestea vor veni în contact fiecare cu câte trei sfere din primul strat. Sferele din cel de-al treilea strat suprapus peste cel de al doilea se pot găsi în două poziții diferite față de celelalte straturi. Dacă sferele se găsesc în dreptul golurilor din cele două straturi, se obține o structură cubică cu fețe centrate, iar dacă ele se află în poziții corespunzătoare sferelor din primul strat se obține o structură hexagonală compactă. Dacă numerotăm aceste straturi de jos în sus cu numerele succesive 0,1,2, 3,..., atunci în cazul aranjării ce corespunde unei structuri cubice cu fețe centrate, stratul 3 este situat într-o poziție identică cu stratul 0, iar stratul 4 într-o poziție identică cu stratul 1. Se disting astfel trei feluri de straturi deosebite cristalografic, succedându-se în ordinea 012012012... În cea de-a doua aranjare posibilă (structură hexagonal compactă), al treilea strat coincide cu stratul 1, al patrulea cu straturile 2 și 0 etc., astfel încât succesiunea împachetării se exprimă prin 010101... În ambele structuri, gradul de compactitate este de 74,05%; fiecare sferă este înconjurată și se atinge de 12 alte sfere. Acesta este numărul maxim de sfere ce pot veni în contact cu o sferă, în orice aranjare imaginabilă. Orice alte rețele sunt mai puțin compacte. Astfel, în cazul diamantului, coeficientul de compactitate este de 34,01%.

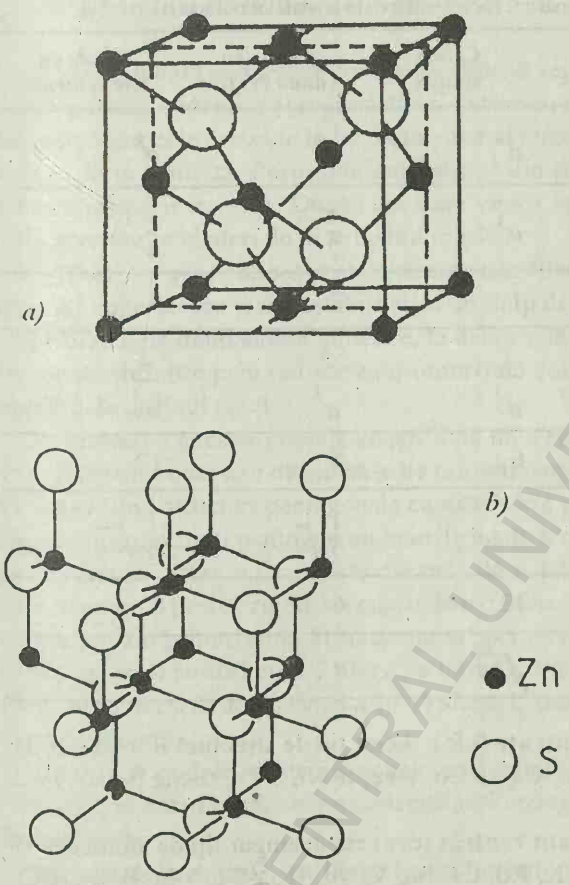


Fig. 1.14
a) Celula elementară a sulfurii de zinc, ZnS (blenda);
b) Construcția tetraedrică a rețelei ZnS.

Rețeaua cubică cu fețe centrate a sulfurii de zinc cuprinde pe fețe atomi de Zn și o altă rețea identică cu atomi de S, după cum se observă în figura 1.14 a. Atomii de Zn au coordonatele atomice: $000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ și cei de S: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$.

Fiecare celulă elementară conține 4 molecule de ZnS, iar în jurul fiecărui atom de Zn se găsesc patru atomi de S așezați în vârfurile unui tetraedru regulat și invers (fig. 1.14 b).

Structura cubică a ZnS se transformă la o temperatură mai mare de 1020°C într-o structură hexagonală. Această transformare alotropică se explică prin existența în acest compus a perechilor de straturi atomice numai cu atomi de Zn sau numai cu atomi de S.

Pentru a stabili tipul de structură a sulfurii de zinc, trebuie să se ia în considerație și legăturile dintre vecinii de ordinul doi. Printre substanțele cu structură cubică de tip ZnS amintim: CuFe (a = 4,26 Å); CuCl (a = 5,41 Å); AgI (a = 6,47 Å); CdS (a = 5,82 Å); SiC (a = 4,35 Å). Structura hexagonală de tip ZnS o întâlnim la: ZnO (a = 3,25 Å, c = 5,12 Å); ZnSe (a = 3,98 Å, c = 6,53 Å); ZnS (a = 3,81 Å, c = 6,23 Å).

În încheierea acestui paragraf dăm unele mărimi caracteristice ale cristalelor cubice, notând cu a latura cubului (tabelul 1.3).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 1.3 Unele mărimi caracteristice ale cristalelor cubice

Mărimea	Celula simplă	Celula cu volum centrat	Celula cu fețe centrate
Volumul celulei elementare (convenționale)	a^3	a^3	a^3
Volumul celulei primitive	a^3	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
Noduri pe celulă	1	2	4
Noduri pe unitatea de volum	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{2}{a^3}$	$\frac{4}{a^3}$
Numărul vecinilor de ordinul I	6	8	12
Distanța până la vecinii de ordinul I	a	$\frac{1}{2}\sqrt{a}$	$\frac{1}{2}\sqrt{2a}$
Numărul vecinilor de ordinul II	12	6	8
Distanța până la vecinii de ordinul II	$\sqrt{2a}$	a	a

2. **Rețeaua cubică cu fețe centrate** (cfc). Acest tip de structură îl întâlnim la: Cu, Ag, Au, Al, Pb, Pd, Pt, Ni, α-Ca, α-Co, γ-Fe, α-Ni, δ-Pu, α-Sc, β-La, NaCl, KCl, KBr, AgBr, MnO, MgO ș.a.

3. În **structura cubică cu volum centrat** (cvc) cu un singur tip de atomi sau cu două tipuri, cristalizează: Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, V, Nb, Ta, γ-Co, γ-Sr, β-Ta, α-Cr, α-Fe, ε-Pu, CaCl, TaBr, TaI, CuZn, AgMg etc.

4. În **sistemul hexagonal compact** (hc) cristalizează: Be, Mg, Zn, Cd, Sc, Y, Re, Ru, Os, β-Co, α-Ta, α-Ti, α-Zr, α-Hf, γ-Cr, α-Sr, β-Co, β-Ni și alte substabțe simple.

5. **Structura ortorombică** o întâlnim la: Ga, α-U, α-Np, α-Mn, γ-Pu ș.a.

6. În **sistemul romboedric** cristalizează: As, Sb, Bi, Hg, β-Pu și încă alte substanțe.

7. Cristalele **tetragonale** se întâlnesc la: Ir, β-Sn, γ-Mn, β-U, β-Np, δ'-Pu ș.a.

8. Cristalele **monoclinice** se întâlnesc la: α-Pu, sarea Seignette (tartratul dublu de sodiu și potasiu – feroelectric) – $NaK(C_4H_4O_6) \cdot 4H_2O$ ș.a. De menționat că plutoniul prezintă șase stări (modificații) alotropice: α-Pu (monoclinic), β-Pu (complexă), γ-Pu (ortorombică), δ-Pu (cfc), ε-Pu (cvc), δ'-Pu (tetragonală).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.7 Structuri cristaline neideale

Cristalul ideal (perfect) se formează printr-o repetare periodică în spațiu a unor unități cristaline identice și reprezintă un sistem cu energie liberă minimă. Cristalele din natură sau cele crescute în laborator, având dimensiuni finite, prezintă o simetrie de translație limitată. Periodicitatea ionilor din rețea este de asemenea distrusă, datorită mișcării termice. După cum vom vedea în capitolul următor, în cristalele reale apar și alte abateri de la structura ideală.

În laborator s-au obținut cristale cu simetrie diferită de cea a cristalelor ideale, cu structuri neperiodice și metastabile și cu un timp de viață relativ foarte lung.

La cristalele diamantelor sintetice, la dendritele de cupru, precum și la cristalele de cobalt obținute prin reducerea bromurii de cobalt cu hidrogen, se întâlnește o simetrie de ordinul cinci.

La creșterea acestor cristale constribuie un a anumit tip de germene de cristalizare. Existența unei axe de simetrie de ordinul cinci se poate totuși demonstra practic, construind structuri pentagonale cu niște sfere identice. Primul strat compact de sfere are forma unui pentagon cu laturile egale și cuprinde un număr n de sfere pe fiecare latură. Sfera n face parte din cele două laturi adiacente. Al doilea strat de sfere, suprapus peste primul, va cuprinde n-1 sfere pe latură, fiecare sferă aflându-se într-un gol din primul strat. Prin repetarea operației se va depune stratul cu n-2 sfere pe latură, apoi stratul cu n-3 sfere pe latură ș.a.m.d., până se ajunge la o singură sferă, adică acest strat cuprinde n-(n-1) sfere. Ultima sferă se află pe axa de simetrie de ordinul cinci.

Dacă în cristalele ideale împachetarea prezintă o succesiune regulată și la intervale mici, în cazul în care aceste cristale ar fi crescute artificial, apare o împachetare întâmplătoare.

În cristalele de SiC, pe lângă împachetările cu succesiunea 012012012... și 010101... a straturilor atomice hexagonale, mai apar încă 45 de succesiuni de împachetare întâmplătoare.

Împachetările întâmplătoare prezintă, totuși, o succesiune, dar cu o unitate de repetiție relativ lungă și această proprietate este denumită politipism.

Există structuri considerate ca intermediare între amorf (topitură) și fazele cristaline stabile și de aceea au fost denumite "cuasicristaline", dintre care varianta cea mai frecventă este cea icosaedrală (IC). Cuasicristalele prezintă simetrii necristalografice (axe de simetrie de ordin 5), puse în evidență prin difracție de electroni și microscopie electronică de înaltă rezoluție. De asemenea, s-au pus în evidență linii de difracție fine, comparabile cu cele ale unui cristal, dar a căror lărgime depinde în mod anormal de $\overrightarrow{K_g}$. Fazele cuasicristaline IC se obțin prin metode implicând transfer rapid de energie din sau către faza inițială. Cuasicristalele IC reprezintă

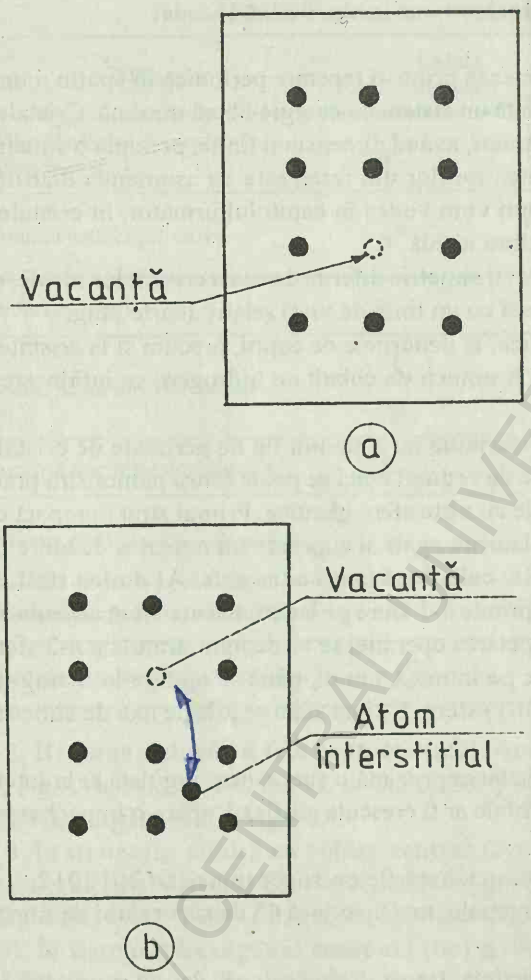


Fig. 1.15
Defecte zerodimensionale (punctiforme) de structură într-o rețea bidimensională: a) defecte Schottky; b) defecte Frenkel.

structuri frustate, la care elementele de ordine icosaedrală cresc din topitură dar nu au timp să se ordoneze în structuri cristaline (fazele IC sunt metastabile).

1.8 Defecte în cristale

Starea cristalină prezintă un aranjament geometric bine definit al atomilor sau moleculelor din care este formată. Cristalele în care periodicitatea este perfectă, abstracție făcând vibrațiile ionilor față de pozițiile lor de echilibru, sunt denumite cristale ideale. Un cristal se obține prin repetarea regulată, infinită în spațiu a unor unități structurale identice.

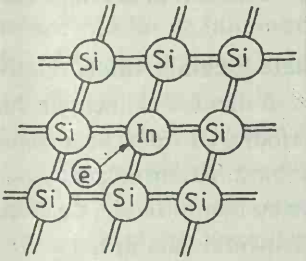
Cristalele reale, întâlnite în natură sau crescute în laborator prezintă totdeauna abateri de la structura ideală, abateri denumite defecte. Defectele în cristale pot fi:

– cristalografice,
– electronice (energetice).

1.8.1 *Defecte cristalografice*

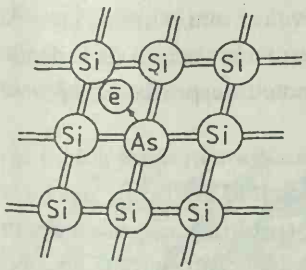
Cristalele care prezintă abateri de la periodicitatea ideală a cristalelor perfecte se numesc cristale reale. Defectele cristalografice se referă la rețeaua cristalină și iau în considerație forma, dimensiunea, geometria defectelor. Faptul că un cristal real pre-

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



p – Si

(a)



n – Si

(b)

Fig. 1.16

Defecte de substituție în rețeaua siliciului (Si): a) cazul unui element de substituție acceptor de electroni (In), semiconductorul devine dotat cu purtători majoritari de sarcină goluri (p-Si); b) cazul unui element de substituție donor de electroni (As), semiconductorul devine dotat cu purtători majoritari de sarcină electroni (n-Si).

zintă un volum limitat, face ca simetria de translație să fie distrusă la suprafața cristalului, ceea ce constituie un defect structural, o abatere de la structura cristalină ideală. Defectele structurale pot fi: zerodimensionale (punctiforme), monodimensionale (liniare), bidimensionale și de volum.

Defecte punctiforme. Datorită agitației termice sau altor cauze, ioni din nodurile rețelei cristaline pot fi deplasați la suprafața cristalului (unde se evaporă) și apar astfel vacanțe (noduri vacante) denumite defecte Schottky (zerodimensionale) (fig. 1.15 a). Acest tip de defecte se întâlnește mai ales în metale. Dacă N reprezintă numărul de ioni din cristal iar n numărul de vacanțe, atunci se poate deduce că

$$n = N \cdot e^{-E_s/K_B T}, \qquad (1.8)$$

unde E_s reprezintă energia de activare a acestui tip de defect la temperatura absolută T; K_B – constanta Boltzmann. Relația ne arată că numărul de vacanțe n crește exponențial cu temperatura, deoarece $E_s > 0$. La metale, E_s este de ordinul 1 eV, prin urmare la T = 1000 K, $\frac{n}{N} \approx 10^{-5}$, adică proporția de defecte Schottky este de 10^{-3}%.

Prin deplasarea unui ion din nodul rețelei cristaline într-o poziție situată între alte două noduri (interstițiu) apare un atom interstițial. Defectul format dintr-o vacanță și un atom interstițial se numește defect Frenkel (zerodimensional) (fig. 1.15 b). Probabilitatea de formare a vacanțelor este mai mare decât cea a apariției atomilor interstițiali datorită evaporării la suprafață. În cazul când coeficientul de compactitate este mare, numărul vacanțelor este net superior numărului de atomi interstițiali.

Defecte de substituție. Defectele zerodimensionale pot apare și prin pătrunderea voită sau nu, în rețeaua de bază, de atomi străini decât cei ai cristalului de bază.

Chiar dacă atomul de impuritate ocupă o vacanță, el poate substitui în totalitate atomul de bază.

Elementele semiconductoare în stare de înaltă puritate prezintă valori relativ reduse ale conductivității electrice. Aceste elemente pot să dizolve elementele din grupa a III-a (B, Al, Ga) și a V-a (P, As) ale tabelului periodic, cu valori ale razelor atomice apropiate de razele atomice ale elementelor de bază. Atomii elementelor "dizolvate", tinzând să realizeze configurații izoelectrice cu atomii rețelei de bază, ionizează, menținând în câmpul lor câte un electron (elementele din grupa a V-a) sau un gol (elementele din grupa a III-a). Se formează astfel așa-numitele defecte de substituție (fig. 1.16), care sunt induse în cristalele semiconductoare în timpul procesului de impurificare controlată.

Defectele de substituție (impuritățile) introduc stări energetice corespunzătoare unor niveluri adiționale în banda interzisă, situate la distanțe energetice mai mari (niveluri adânci) sau la distanțe energetice mai mici (niveluri mai puțin adânci) de limita inferioară a benzii de conducție sau limita superioară a benzii de valență. Aceste niveluri adiționale se mai numesc și niveluri donoare, respectiv, acceptoare de electroni.

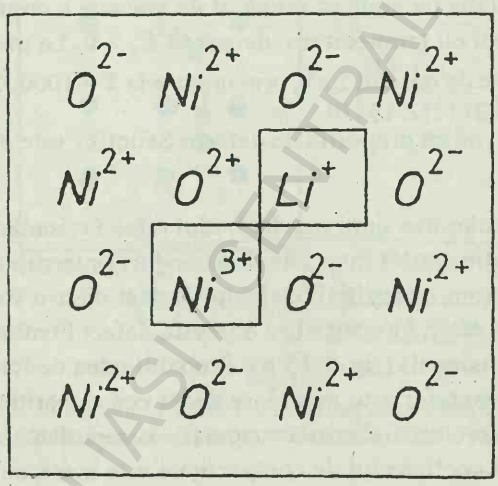


Fig. 1.17

Exemplificare a procedeului de introducere a defectelor de substituție, având la bază principiul valenței controlate a lui Verwey: soluție solidă a oxidului de litiu, Li_2O, în oxidul de nichel, NiO.

În urma formării unor soluții solide în rețelele cristaline ale unor combinații chimice, pot să apară ioni cu valență diferită față de ionii rețelei de bază. Numărul ionilor cu valență diferită față de ionii rețelei de bază poate fi controlat "dizolvând" anumiți ioni în cantități determinate. Acesta este principiul valenței controlate, elaborat de către Verwey. Pentru exemplificare să considerăm soluția solidă a oxidului de litiu Li_2O, în oxidul de nichel, NiO. Ionii de Li ocupă poziții nodale cationice în rețea. Având în vedere faptul că ionii de Li au sarcină mai mică cu o unitate decât ionii rețelei de bază, pentru menținerea stabilității electrice, unii ioni de Ni capătă o sarcină pozitivă exece-

dentară (fig. 1.17). Numărul ionilor de nichel trivalenți astfel apăruți este egal cu numărul ionilor de litiu introduși în soluția solidă. Sarcina excedentară a ionilor de Ni poate fi privită ca un gol. Prin urmare, formarea soluției solide de oxid de litiu în oxid de nichel va duce la o creștere a conductivității electrice. Această creștere se realizează fără crearea de vacanțe în rețea, fapt deosebit de important din punct de vedere al proprietăților mecanice pe care trebuie să le prezinte materialul rezultat. Procedeul prezentat mai sus, de introducere de defecte de substituție, este utilizat la realizarea semiconductorilor cu valență controlată.

Pentru realizarea unei soluții solide este necesară îndeplinirea a cel puțin două condiții de bază și anume: ionii ce urmează a fi introduși în soluția solidă trebuie să aibă dimensiuni comparabile cu ionii rețelei de bază și să fie mai stabili decât aceștia.

Introducerea în soluția solidă a unor ioni cu valență inferioară ionilor rețelei de bază, stabilizează starea superioară de valență a acestora. Dacă se introduc în rețea ioni de valență superioară ionilor rețelei de bază, aceștia stabilizează starea de valență inferioară a ionilor rețelei de bază.

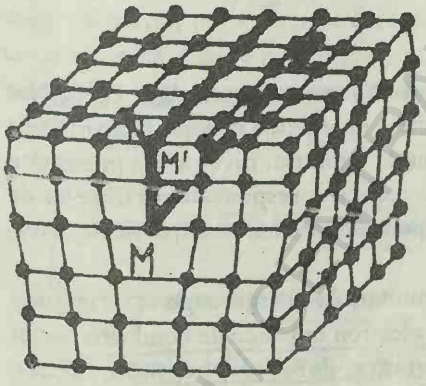


Fig. 1.18
Dislocația indusă într-un cristal

Defectele de structură sunt responsabile și de apariția culorii unor cristale transparente. Astfel, în cazul unui cristal de halogenură alcalină (NaCl, KI, LiF, KCl), care este transparent în spectrul vizibil, dacă se încălzește într-o atmosferă de vapori ai metalelor alcaline sau se iradiază cu radiații X, acesta se va colora. De exemplu, KCl se colorează în albastru, iar NaCl în galben, fapt ce dovedește modificarea structurii interne a cristalelor respective. Colorarea cristalelor este determinată de apariția unor vacanțe de ioni negativi (centri pozitivi), la care se asociază un electron și se formează un centru de culoare, centru F, care absoarbe în domeniul vizibil. Existența centrilor de culoare într-un cristal conferă acestuia proprietatea de fotoconductibilitate.

Defecte monodimensionale. Sub acțiunea unor forțe exterioare sau datorită unor cauze ce apar în timpul cristalizării (creșterii), cristalele suferă unele deformații care pot fi reversibile (elastice) sau ireversibile (plastice). În cazul deformărilor plastice, planele reticulare dintr-o regiune a cristalului se deplasează unele față

de altele, ceea ce duce la apariția unor tensiuni de forfecare mici, deci a unor deformații de forfecare. Acestea pot duce la alunecarea atomilor dintr-un plan față de atomii din planul vecin (fig. 1.18). Linia din planul de alunecare MM' care separă regiunea unde alunecarea s-a produs față de aceea unde nu s-a produs, se numește linie de dislocație sau dislocație. Deoarece în jurul acesteia rețeaua este deformată, dislocația cuprinde întreaga regiune deformată din vecinătatea liniei de dislocație care se mai numește și "miezul" sau nucleul dislocației.

Caracteristic pentru un cristal este densitatea de dislocații ce se exprimă în dislocații pe cm^2. În cazul monocristalelor artificiale de dimensiuni relativ mari, densitatea de dislocații poate fi de 10^6 cm^{-2} sau mai puțin dacă acestea sunt preparate îngrijit. De exemplu, în cazul unor monocristale de Ge, numărul dislocațiilor poate fi de 10^4 cm^{-2}, iar dacă se iau precauții speciale se ajunge până la 10^2 și chiar o dislocație pe cm^2.

În semiconductori, ca și în dielectrici, dislocațiile pot constitui trape pentru electroni sau goluri, deci prezența acestora în cristal se materializează prin apariția unor niveluri energetice adiționale localizate în banda interzisă.

1.8.2 *Defecte energetice*

Defectele energetice sau electronice se referă la perturbarea stării energetice corespunzătoare electronilor din rețea. Defectele energetice conduc la apariția de niveluri energetice adiționale localizate în banda interzisă: niveluri de impurități, niveluri ale stărilor de suprafață, niveluri energetice corespunzătoare trapelor de electroni sau goluri, niveluri energetice corespunzătoare unor cuasiparticule (excitoni, polaroni).

Dacă un atom dintr-un cristal primește o cantitate de energie superioară lărgimii benzii interzise, poate avea loc excitarea unui electron în banda de conducție, iar în banda de valență apare un gol. Atât electronul cât și golul, care se găsesc în zone parțial ocupate, pot să contribuie la conducția electrică. Sub acțiunea unei excitații de energie inferioară lărgimii benzii interzise, electronul poate fi promovat într-o stare excitată, a cărei energie se situează în interiorul benzii interzise. Perechea electron-gol astfel apărută poartă numele de exciton. Excitația se propagă prin dezexcitări și excitări succesive ale atomilor (ionilor) vecini, astfel încât excitonul se comportă ca o cuasiparticulă ce se poate deplasa prin rețea. Prin poziția lor în banda interzisă, nivelurile excitonice sunt asemănătoare nivelurilor adiționale de impurități. Nivelurile de impurități corespund la stări localizate, în timp ce nivelurile excitonice corespund stărilor delocalizate ale excitațiilor care se pot propaga cu

ușurință prin cristal, sub forma unor unde excitonice. Deoarece electronul excitat rămâne legat în câmpul atomului, excitonul nu contribuie la transportul curentului electric. Se cunosc două tipuri de excitoni:

– excitoni de tip Mott-Wannier sau excitoni slab legați, în care distanța electron-gol are valori relativ mari în comparație cu constanta rețelei;
– excitoni Frenkel sau excitoni puternic legați, în care electronul și golul se găsesc practic pe același atom.

Prima categorie de excitoni se întâlnește în semiconductori iar a doua în dielectrici, cum ar fi halogenurile cristaline.

Să presupunem că un electron liber poate să apară într-un cristal izolator. Sarcina electrică a acestuia poate să determine polaritatea mediului, astfel încât deplasarea electronului este împiedicată, deoarece aceasta antrenează în mișcare și regiunea de sarcină (regiunea polarizată). Interacțiunea electron-sarcină indusă are drept consecință apariția unei gropi de potențial în care este localizat electronul. Sistemul electron-sarcină indusă poartă numele de polaron. Pentru viteze mari de deplasare (energii mari ale electronului) se poate considera că electronul se detașează de regiunea polarizată, fiind promovat în banda de conducție. Ajungem astfel la concluzia că stărilor polaronice le corespund niveluri energetice adiționale situate în banda interzisă. Stările polaronice sunt stări localizate, în sensul că electronul este "reținut" de către regiunea polarizată și pot fi stări delocalizate, în sensul că polaronul se poate deplasa prin rețea.

1.9 Starea amorfă (necristalină)

1.9.1 *Obținerea materialelor amorfe*

În monografia intitulată *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, 1964, J.M. Ziman spunea: "Teoretizarea proprietăților fizice ale solidelor ar fi, practic, imposibil de făcut dacă nu ar aexista structura stabilă a rețelei cristaline a solidului respectiv". Acest lucru este de asemenea valabil și pentru cercetările experimentale, care corelează proprietățile microscopice ale monocristalelor de existența unei rețele cristaline stabile și regulate. Materialele amorfe însă, nu prezintă ordine cristalografică, iar variația unei compoziții se poate face continuu, fără nici o restricție impusă de rețeaua cristalină. Din acest punct de vedere, materialele amorfe reprezintă un serios domeniu al studiilor fundamentale în fizica corpului solid.

Materialele amorfe se înt,lnesc mai rar în natură, cel mai adesea preparându-se în laborator. Primul material amorf a fost obținut de P. Duwez de la Institute of Technology, California, 1960. Acesta era un aliaj de 80% at. Au și 20% at. Si.

Materialele amorfe pot fi obținute prin una din metodele:

– răcire ultrarapidă;

– depunerea pe substrate suficient de reci pentru a preveni ordinea atomică la distanță mare, prin evapoararea termică în vid, pulverizare catodică;

– codepunerea a două sau mai multe elemente cu raze atomice diferite prin evaporare termică în vid, pulverizare catodică, electroliză.

Pentru obținerea materialelor amorfe este necesar ca viteza de formare a germenilor să fie mare pentru o temperatură a suportului condensor bine definită, astfel încât mobilitatea atomilor adsorbiți la suprafață să fie mică. În acest caz, pe suport condensează germeni deja formați în fază gazoasă, al căror număr este foarte mare (cazul depunerii prin evaporare termică în vid sau pulverizare catodică); adsorbiți pe suport, mobilitatea acestor germeni este foarte mică. Totodată, la suprafața suportului sunt adsorbiți și atomi care au o mobilitate mare, aceștia contribuind la formarea unei ordini atomice locale a eșantionului amorf.

În procesul de formare a materialului amorf, rolul hotărâtor poate să-l aibă și suprarăcirea suportului condensor. În acest caz, condensarea atomilor are loc direct în punctul unde au ajuns la suprafața suportului. În acest caz, condițiile necesare obținerii stării amorfe sunt: viteză de evaporare mică și temperatură a suportului suficient de coborâtă, astfel încât mobilitatea atomilor adsorbiți să fie foarte mică. Temperatura coborâtă a suportului asigură o viteză de răcire foarte mare, $v_r \geq 10^5$ K/s, deci un coeficient de transfer termic la interfața topitură-mediu de răcire ridicat. Pentru a avea un coeficient de transfer termic ridicat, trebuie, în plus, ca produsul care se solidifică să aibă o grosime suficient de mică, astfel încât căldura topiturii să fie eliminată într-un timp destul de scurt, pentru evitarea cristalizării. Deoarece viteza de transfer a căldurii spre mediile gazoase și lichide este mai mică decât spre mediile de răcire solide (conductivitatea termică a solidelor este mai mare decât a mediilor fluide), cele mai eficace metode de răcire ultrarapidă sunt cele care utilizează ca mediu de răcire un suport metalic, pe care topitura lichidă este obligată, prin diferite metode, să se întindă într-un strat subțire.

Legătura chimică poate influența considerabil procesul de formare a stării amorfe. De exemplu, pentru metaloizi și cristale covalente numărul de coordinație Z (numărul vecinilor de ordinul întâi) este mai mic decât la metale: $Z_{Ge} = 4$, $Z_S = 6$, $Z_{Al} = 12$. Prin urmare, în cazul unor astfel de elemente, atomii condensați (adsorbiți) la întâmplare trebuie să se deplaseze la distanțe mult mai mari, pentru a

forma o structură cristalină. În plus, energiile de adsorbție și desorbție ale atomilor de metal sunt mai mici decât în cazul substanțelor covalente. Datorită acestui fapt, atomii de metal adborbiți pe suprafața suportului au mobilități mult mai mari. Prin compunerea în vid sau prin procese electrochimice a două sau mai multor elemente cu mobilități diferite, pe același suport, se poate obține starea amorfă chiar la temperatura camerei pentru suport.

1.9.2 *Caracterizarea structurii amorfe*

Din punct de vedere teoretic, un solid amorf presupune lipsa oricărei ordini locale (în apropiere, cât și la distanță). O astfel de situație se poate realiza numai dacă energia de legătură între atomi sau molecule este mai mică decât energia de agitație termică. Această stare, caracterizată prin lipsa totală de ordine, se poate găsi la gaze și mai puțin la lichidele moleculare, unde predomină legăturile chimice de tip Van der Waals. Din acest punct de vedere, orice corp solid care se află într-o stare termodinamică stabilă nu poate fi lipsit de structură ordonată în apropiere, deoarece se păstrează legătura chimică (metalică, covalentă, ionică etc.). Deci, mai aproape de realitate, un solid amorf se caracterizează prin lipsa oricărei ordini atomice la distanță mare (*long range order*), comportându-se, din punct de vedere macroscopic, ca un ansamblu dezordonat compact.

Ordinea la scurtă (mică) distanță (*short range order*) este caracteristică atât solidelor amorfe, cât și lichidelor. Din acest motiv, materialele amorfe pot fi considerate ca lichide subrăcite.

Se știe că pe măsură ce dimensiunea cristalitilor într-un material policristalin se micșorează, maximele de intensitate din imaginea de difracție (inelele sau liniile de difracție) devin din ce în ce mai largi. Prin urmare, apariția liniilor de difracție largi pe o figură de difracție costituie un indiciu al stării amorfe pentru proba investigată. Efectul de lărgire a liniilor de difracție scade când lungimea de undă a radiației difractate scade și, deci, difracția electronică care utilizează lungimi de undă mai mici reprezintă un instrument mai sensibil decât difracțiaradiațiilor X, pentru punerea în evidență a stării amorfe.

Difractogramele de radiații X ale solidelor amorfe se caracterizează prin picuri largi, deplasate spre unghiuri 2θ mari (fig. 1.19).

Dacă se reprezintă grafic intensitatea difuzată a radiațiilor X în funcție de vectorul de undă $\vec{K}$ pentru un aliaj amorf, atunci se obține o reprezentare ca cea din figura 1.20. Se observă pe diagramă o serie de picuri, al doilea dintre ele prezintă un

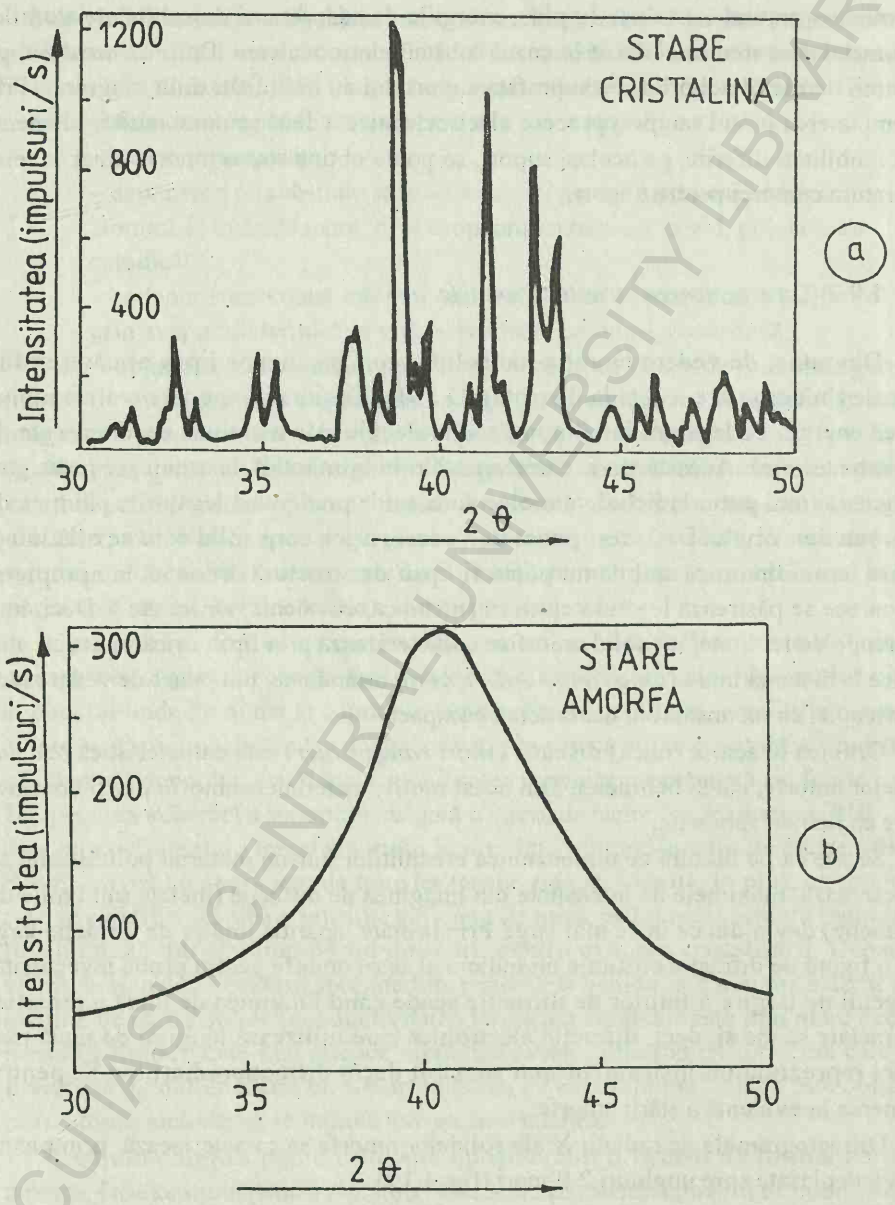


Fig. 1.19

Difractograme de radiații X: a) pentru un material cristalin (policristalin) și b) pentru un material amorf

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

umăr, ceea ce este caracteristic numai stării amorfe, indicând o ordine la scurtă distanță mai avansată decât în metalele lichide.

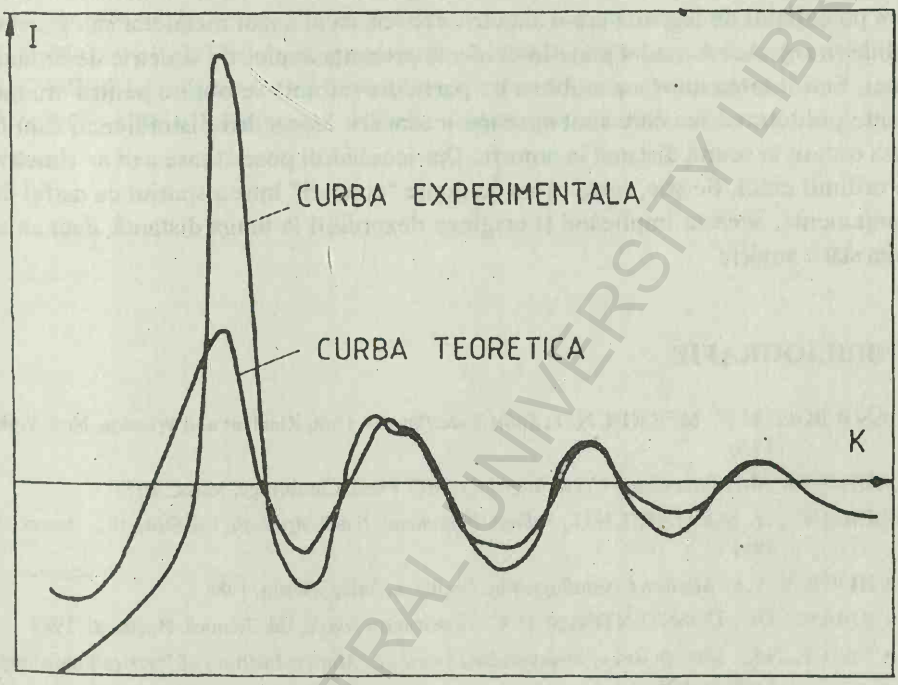


Fig. 1.20
Dependența intensității difuzate a radiațiilor X în funcție de vectorul de undă K, pentru un aliaj amorf

Plecând de la rezultatele experimentale cu privire la structură, s-au concretizat două modele structurale pentru starea amorfă:

– modele microcristaline;
– modele cu distribuție întâmplătoare continuă.

Modelele microcristaline consideră că structura solidului amorf este o asamblare de mici cristale, cu diametrul mai mic de 15-20 Å, separate prin discontinuități analoage limitelor de grăunte.

Modelele cu distribuție întâmplătoare continuă nu presupun existența unei ordini cristaline la scară oricât de mică – cu excepția ordinii la scurtă distanță în care sunt implicați vecinii cei mai apropiați ai unui atom dat. Modelul microcristalin este astăzi definitiv infirmat pentru explicarea structurii stării amorfe.

POLITEHNICA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe baza acestor modele s-a stabilit că structura solidelor amorfe constă dintr-o împachetare densă de tetraedre, obținându-se un aranjament "politetraedric compact". Modelul este aplicabil într-o manieră generală la toate materialele amorfe în care potențialul de legătură are o simetrie sferică, ca în cazul metalelor sau gazelor nobile (rare). Acest model pune în evidență prezența axelor de simetrie de ordinul cinci. Stabilitatea unor ansambluri de particule (atomi) se obține pentru aranjamente politetraedrice care sunt aproape icosaedri. Icosaedrii distorsionați stau la baza ordinii la scurtă distanță în amorfe. Dar icosaedrul posedă șase axe de simetrie de ordinul cinci. Se știe, însă, că nu se poate "acoperi" întreg spațiul cu astfel de aranjamente, aceasta implicând și originea dezordinii la lungă distanță, deci existența stării amorfe.

BIBLIOGRAFIE

1. ASHCROFF, N.W., MERMIN, N.D., *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976
2. BUERGER, M.I., *Elementary Crystallography*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1977
3. BURSUC, I.D., SULIȚANU, N.D., *Solidul. Fenomene. Teorii. Aplicații*, Ed. Științifică, București, 1991
4. CHERNOV, A.A., *Modern Crystallography*, Springer-Verlag, Berlin, 1984
5. CIOBANU, GH., CONSTANTINESCU, C., *Fizica stării solide*, Ed. Tehnică, București, 1982
6. CUSACK, N.E., *The Physics of Structurally Disordered Matter*, Institute of Physics Publishing, London, 1987
7. DIMA, I., MUNTEANU, I., *Materiale și dispozitive semiconductoare*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980
8. GHEORGHIES, C., *Controlul structurii fine a metalelor cu radiații X*, Ed. Tehnică, București, 1990
9. GADEA, S., PETRESCU, M., PETRESCU, N., *Aliaje amorfe solidificate ultrarapid. Sticle metalice*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1988
10. HAHN, T., ed., *International Tables for Crystallography*, D. Riedl, Dordrecht, 1987
11. HENDERSON, B., *Defects in Crystalline Solids*, Edwards Arnold, London, 1972
12. JELUDEV, I.S., *Simetria și aplicațiile ei*, Ed. Tehnică, București, 1979
13. LICEA, I., *Fizica stării solide*, Universitatea București, 1991
14. LUCA, E., STRAT, M., CHIRIAC, M., BARBOIU, V., *Analiza structurală prin metode fizice*, Ed. Academiei, București, 1985
15. MUNTEANU, C., *Metale amorfe*, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, 1994
16. NICOLAESCU, I.I., CANTER, V.G., *Fizica corpului solid*, Partea I, Chișinău, 1991
17. QUÉRÉ, Y., *Défauts ponctuels dans les metaux*, Masson et Cie, Editeurs – Paris, 1967

18. RUSU, GH.I., *Semiconductori și aplicații*, Universitatea "Al.I.Cuza" Iași, 1976
19. SIROTIN, I.I., SASKOLSKAIA, M.P., *Fizica cristalelor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1981
20. SOROHAN, M., *Proprietăți fizice ale metalelor sub presiune*, Ed. Tehnică, București, 1988
21. VAIMSTEIN, B.K., *Cristalografia modernă*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1989
22. ZARZYCKI, J., *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, 1991
23. ZET, GH., URSU, D., *Fizica stării solide*, Ed. Tehnică, București, 1989

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

METODE DE OBȚINERE A STRATURILOR SUBȚIRI

CAPITOLUL 2

2.1 Considerații generale. Alegerea metodei

O definiție a noțiunii de "strat subțire" (pătură) ar cuprinde, aparent, un singur criteriu și anume, acela al grosimii. Din acest punct de vedere am putea spune că un strat subțire constă dintr-o cantitate de material de grosime microscopică (de la câțiva Å până la câteva mii de Å), cu extensie macroscopică în celelalte două dimensiuni, depusă printr-o metodă oarecare pe un suport masiv și având anumite proprietăți de coeziune și uniformitate. Odată cu dezvoltarea cercetărilor asupra proprietăților straturilor subțiri, s-a ajuns la concluzia că această definiție trebuie completată, deoarece s-a constatat că grosimea începând de la care proprietățile stratului sunt identice cu cele ale materialului masiv variază de la un material la altul, precum și în funcție de condițiile și metodele de obținere, de natura suportului etc.

O problemă importantă în fizica straturilor subțiri este aceea a elaborării unui model realist de strat subțire, care să fie capabil să prezică influența diferiților factori ca dimensiune, formă, tehnologie de obținere, oxidare etc. asupra anumitor proprietăți fizice.

Venind să completeze imaginea noastră asupra corpului solid cu elemente noi despre procesul de trecere de la starea amorfă la starea cristalină, despre procesul de formare a diferitelor structuri cristaline, despre rolul stărilor de suprafață, cercetarea fizică a straturilor subțiri a scos în evidență proprietăți electrice, optice, fotoelectrice, feromagnetice, deosebit de interesante din punct de vedere practic.

Prepararea straturilor subțiri se poate face folosind una din următoarele metode: evaporare termică în vid, pulverizare catodică, depunere chimică, creștere epitaxiala. Fiecare din aceste metodepresupune diverse procedee, cu avantajele și dezavantajele lor. Experimentatorului îi revine sarcina ca, în funcție de scopul propus și mijloacele materiale de care dispune, să opteze pentru o metodă sau alta. Astfel, în microelectronică, elementele pasive, cum sunt rezistoarele, condensatoarele, circuitele RC, se obțin prin evaporare termică în vid și prin pulverizare catodică [1-5]. Straturile mai "groase" (20-50 μm) metalice, utilizate în electronică și microelec-

tronică, pot fi obținute prin depunere electrochimică [6,7]. Diodele pe straturi subțiri cu joncțiuni *p-n*, precum și tranzistorii cu joncțiuni se pot realiza prin creștere epitaxială [8-10]. Oxidarea anodică sau anodizarea se folosește mult pentru obținerea straturilor subțiri de oxizi ai diferitelor materiale [11,12]. Tehnologia de procesare de bază (tehnologia planară) a dispozitivelor semiconductoare și a circuitelor integrate, folosește metoda epitaxială și într-o măsură foarte mare depunerile chimice din vapori [13,14]. Din tabelul 2.1 se observă că cele mai utilizate metode de depunere sunt: evaporarea termică în vid, depunerea chimică din vapori și pulverizarea catodică.

Tabelul 2.1 Metode de depunere (uzuale) a straturilor subțiri, utilizate în microelectronică

Metoda de depunere / Tipul stratului	Depunere electrochimică	Depunere prin reducere chimică	Depunere chimică din vapori	Oxidare anodică (anodizare)	Evaporare termică în vid	Pulverizare catodică
Straturi conductoare, rezistori	▨	▨	▨		▨	▨
Straturi dielectrice, condensatori			▨	▨	▨	▨
Dispozitive active (diode, tranzistori)			▨		▨	
Materiale magnetice	▨	▨			▨	▨
Materiale necristaline (amorfe)			▨		▨	▨
Materiale supraconductoare			▨		▨	

Prin haşurat se indică principalele metode de depunere folosite, iar prin dublu haşurat cele mai folosite metode de depunere, de la un caz la altul.

În funcție de natura și starea substratului (temperatură, grad de prelucrare mecanică a suprafeței, natura chimică etc.), de condițiile și metoda de depunere, se pot obține straturi policristaline, monocristaline sau necristaline (amorfe). Obținerea de straturi monocristaline sau amorfe necesită condiții speciale (deosebite) de depunere. Astfel, obținerea (creșterea) straturilor monocristaline presupune un substrat monocristalin sau, într-un context mai general, folosirea unor astfel de condiții care să determine creșterea orientată a cristalelor în strat, indiferent de natura substratului, fenomen numit și epitaxie. Straturile amorfe se obțin în condiții speciale de solidificare (lentă) sau condensare (în special pe suporturi suprarăcite).

2.2 Metoda depunerii prin evaporare termică în vid

Procesului de preparare a straturilor subțiri prin depunere termică în vid îi sunt caracteristice trei etape: evaporarea sau sublimarea substanței, trecerea ei prin spațiul evaporator-substrat și condensarea pe un suport adecvat.

O parte din substanțe încep să se evapore intens numai după ce au trecut în stare lichidă (majoritatea metalelor), în timp ce unele substanțe cum ar fi Zn, Cd, Mg, precum și compușii semiconductori ai acestora (CdSe, ZnSe etc.) trec în stare de vapori înainte de a se topi (sublimează).

Pentru obținerea straturilor subțiri prin evaporare termică, în incinta de depunere trebuie să se realizeze un vid suficient de bun (vid înalt sau ultraînalt), astfel încât particulele (atomii sau moleculele) materialului de evaporat să suporte un număr mic de ciocniri cu moleculele gazelor reziduale în drumul lor spre suport. Din teoria cinetică a gazelor, relația care dă lungimea parcursului liber mediu al moleculelor unui gaz în funcție de presiunea p a acestuia se scrie:

$$\lambda = \frac{K_B T}{\pi p \sigma^2 \sqrt{2}}, \qquad (2.1)$$

unde K_B este constanta Boltzmann, T – temperatura absolută, σ – diametrul cinetic (secțiunea eficace de ciocnire) al moleculelor ($\sigma \approx 3$ Å pentru aer). La temperatura camerei pentru $\lambda \approx 50$ *cm* trebuie să se reducă presiunea în incintă până la 10^{-4} Torr. Caracterizarea vidului obținut într-o incintă se face mai complet, plecând de la raportul λ / D, unde D reprezintă dimensiunea incintei. Pentru ca moleculele și atomii substanței evaporate să nu întâlnească pe cele ale gazului rezidual, trebuie să fie asigurată condiția $\lambda / D \ll 1$ (vid înaintat). De asemenea, un strat subțire este cu atât mai "curat", cu cât rata depunerii moleculelor gazului rezidual este mai mică în raport cu rata depunerii particulelor (atomi sau molecule) din gazul de vapori ai materialului de depus. Rata depunerii moleculelor reziduale depinde de presiunea gazului din incintă, conform relației [15,16].

$$r = 3{,}513 \cdot 10^{22} (MT)^{-1/2} \cdot p, \qquad (2.2)$$

unde M este masa moleculară, p – presiunea gazului în Torri. La temperatura camerei și pentru o presiune de 10^{-4} Torr, rata depunerii moleculelor de aer este de $3{,}8 \cdot 10^{16}$ molecule/cm^2·s, ceea ce este echivalent cu 40 de straturi monomoleculare pe secundă. De aici se observă că la presiuni chiar de 10^{-4} Torr, stratul depus conține o cantitate mare necontrolabilă de oxigen, azot și vapori de apă.

Rata depunerii atomilor gazului de vapori ai materialului de evaporat are aceeași expresie (2.2), cu deosebirea că T reprezintă temperatura sursei, iar p reprezintă pre-

siunea vaporilor materialului de evaporat. Din (2.2) se observă că este necesară o presiune de vapori de cel puțin 10^{-4} Torr pentru a avea o rată a creșterii stratului de câteva monostraturi pe secundă. Pentru majoritatea elementelor, presiunea de vapori este atinsă la o temperatură mai mare decât cea de topire. În tabelul 2.2 se indică temperatura la care se ating diferite presiuni de vapori pentru elementele și substanțele cel mai folosite la depunerea de straturi subțiri prin evaporare termică în vid. Astfel, pentru Ge, care are temperatura de topire de 959°C, se obține o presiune de vapori de 10^{-4} Torr la temperatura de 1210°C (deci rata depunerii mare), în timp ce la 1085°C doar o presiune de 10^{-8} Torr. Folosind surse de evaporare adecvate, se poate ca materialul de evaporat să fie încălzit la temperaturi înalte fără a se produce o încălzire excesivă în spațiul învecinat.

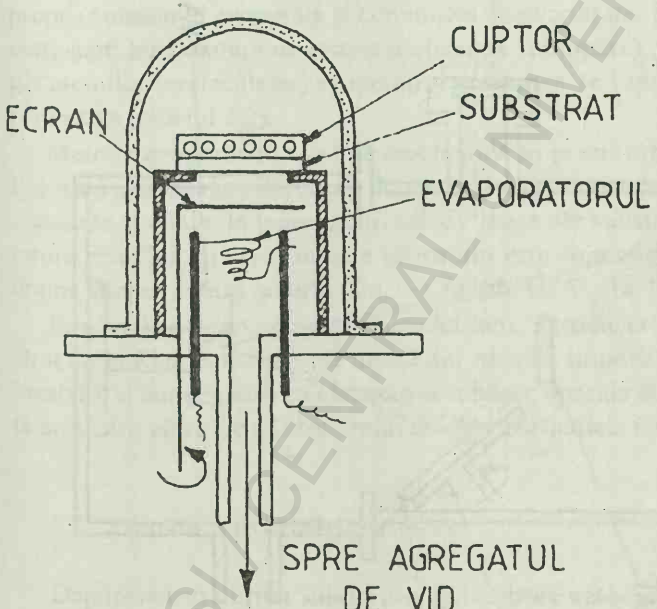


Fig. 2.1
Schema de principiu a unei instalații de obținere a straturilor subțiri prin evaporare termică în vid

Obținerea presiunilor scăzute în incinta de evaporare presupune folosirea unor ansamble de pompe mecanice, pompe de difuzie cu ulei, pompe ionice, criogenice, pompe cu ghetteri, pompe turbomoleculare etc. Instalațiile de vid de producție românească, cuprinzând un ansamblu pompă mecanică – pompă de difuzie cu ulei, produc un vid de 10^{-6} Torr într-un volum destul de mare și într-un timp relativ scurt.

Încălzirea substanței de evaporat se poate face pe mai multe căi. Încălzirea prin efect Joule a curentului electric care trece printr-un fir sau o bandă de W, Ta, Mo etc. pe care este așezată substanța sub formă de benzi înguste sau fire subțiri (călăreți). Substanța de evaporat se așează, însă, în cele mai multe cazuri în creuzete de cuarț sau alumină,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

încălzirea făcându-se de către o spirală din materialele greu fuzibile menționate. În figura 2.1 se dă schema de principiu a unei instalații de obținere a straturilor subțiri prin evaporare termică în vid. Pentru a da stratului configurația dorită, se ascază în fața suportului măști adecvate.

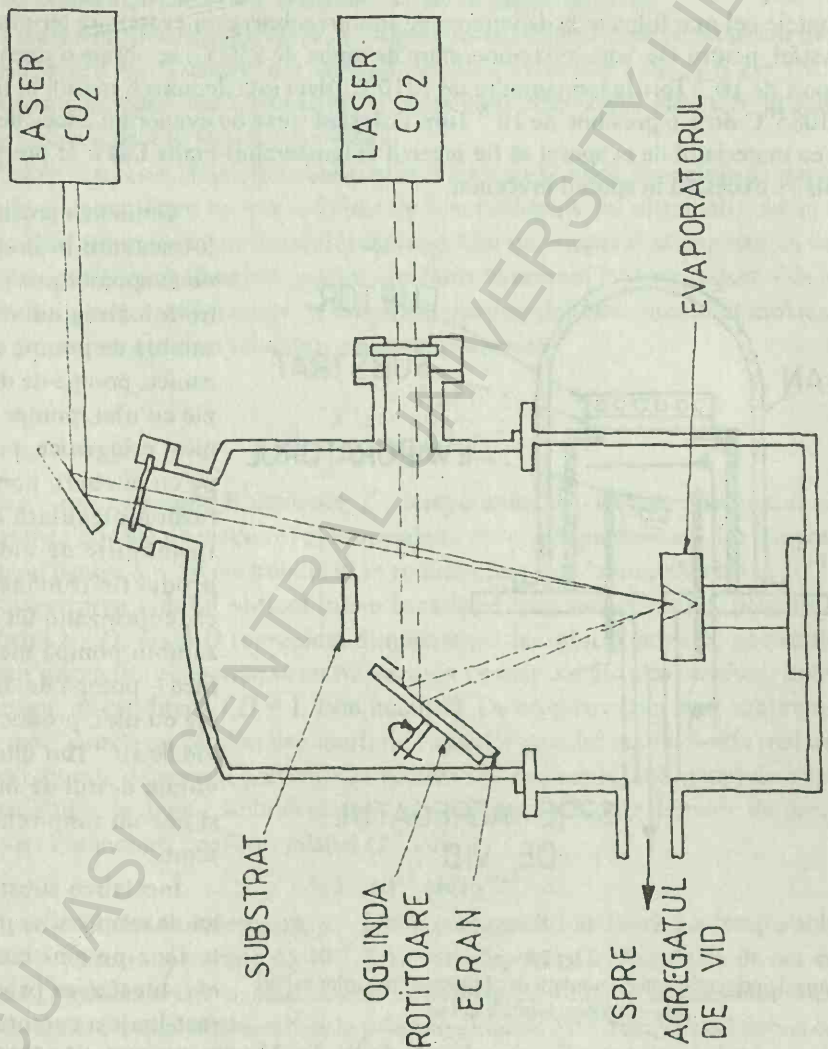


Fig. 2.2
Instalație de evaporare termică în vid, utilizând încalzirea cu fasciculaser

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Încălzirea substanței de evaporat se mai poate face cu fascicul de electroni (*electron beam evaporation*) sau cu fascicul laser (*laser beam evaporation*). Avantajele acestor metode sunt: posibilitatea atingerii unor temperaturi ridicate, necesare în cazul evaporării materialelor greu fuzibile și a unor oxizi ca SiO_2, Al_2O_3, ThO_2, TiO_2 etc.; se evită reacția substanței de evaporat cu materialul creuzetului; obținerea unei rate mari de depunere. În cazul încălzirii cu fascicul de electroni poate avea loc o ionizare a materialului evaporat și o încărcare electrică a substratului, ceea ce poate duce la apariția unor defecte de structură în strat. Acest dezavantaj este înlăturat în cazul încălzirii cu fascicul laser. Se utilizează cel mai adesea încălzirea cu laser cu CO_2 [17-19] (fig. 2.2). Dezavantajul ambelor procedee de încălzire este prețul de cost ridicat impus de folosirea unei astfel de aparaturi.

Procesului de evaporare termică în vid îi sunt caracteristice o serie de parametri proprii substanței evaporate și condițiilor de evaporare. Dintre aceștia, mai importanți sunt: temperatura de evaporare (sau de sublimare), viteza de evaporare, energia atomilor (moleculelor) evaporați și presiunea de vaporicaracteristică substanței respective (tabelul 2.2).

Metoda evaporării în vid se recomandă în primul rând pentru simplitatea ei. Folosind această metodă, se pot obține straturi policristaline ale unui număr mare de elemente și aliaje, la temperaturi relativ joase ale substratului, inclusiv la temperatura camerei. În cazul în care substratul este suprarăcit sau slab încălzit, se pot obține straturi subțiri amorfe (Ga, Ge, In, Sb, GaAs, Te, Se etc.).

Principalele dezavantaje ale metodei sunt: introducerea de impurități nedorite în strat de la filament și piesele anexă din incintă, impurități care se desorb în urma încălzirii și bombardării cu electroni secundari; apariția de defecte cristaline, datorate încărcării electrice a substratului de către particulele ionizate ale evaporatorului.

2.3 Metoda pulverizării catodice

Depunerea straturilor subțiri prin pulverizare catodică se bazează pe fenomenul întâlnit la descărcările electrice în gaze, de "distrugere" a catodului prin bombardarea acestuia cu molecule ionizate ale gazului din incinta de descărcare [20]. Rolul important într-o astfel de depunere îl are spațiul întunecat al descărcării din apropierea catodului – spațiul (domeniul) căderii catodice a tensiunii descărcării – care este foarte stabil față de variația parametrilor descărcării.

În varianta cea mai simplă a metodei, tip diodă, substanța care trebuie pulverizată formează catodul, iar substratul este așezat pe anod, sistemul fiind plasat într-o incintă ce se poate vida (fig. 2.3 a). În incinta vidată anterior și "spălată" de câteva

ori cu un gaz inert, se introduce în final gaz inert (argon, kripton etc.) la o presiune de 10^{-1}-10^{-2} Torr, iar între electrozi se aplică o tensiune continuă cuprinsă între 1-10 kV. Presiunea de lucru și tensiunea se aleg astfel încât spațiul întunecat al descărcării să fie aproximativ egal cu distanța catod-suport (câțiva centimetri).

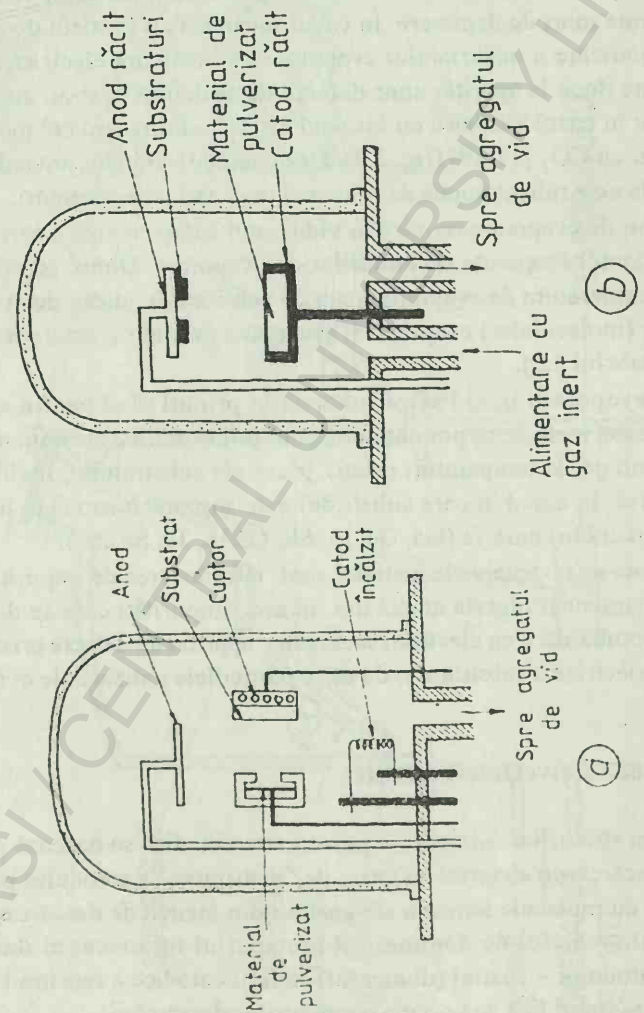


Fig. 2.3

a) Instalație de pulverizare catodică tip dioda, materialul de depus jucând rolul unei sonde Langmuir

b) Procedeul pulverizării catodice de înaltă frecvență

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ionii de gaz bombardează catodul și, prin urmare, are loc pulverizarea materialului de depus (ținta), apărând astfel atomi și ioni negativi ai acestuia. Ionii materialului sunt puternic accelerați în câmpul electric din incintă, ajungând la anod (substrat) unde se depun.

Dintre ipotezele și teoriile referitoare la pulverizarea catodică, menționăm pe cea mai apropiată de natura fenomenelor care au loc în procesul pulverizării și dezvoltată de Welner [21] și Pease [22]. Conform acestei teorii, în timpul bombardării catodului ar avea loc un proces de transmitere a impulsului ionului incident către atomii din regiunea de impact de la suprafață. Excitația provocată de ionul incident se propagă de-a lungul șirurilor de atomi, în adâncime cuprinzând câteva straturi atomice. O parte din energia excitației (undei de șoc) se poate transmite șirurilor de atomi în direcții care duc apoi spre suprafața catodului. Prin urmare, un atom de la suprafață poate primi energie de la atomul vecin din șirul de împachetare compactă și, dacă această energie este mai mare decât energia de legătură, acest atom poate părăsi catodul.

Principalele avantaje ale acestei metode sunt: obținerea unor straturi cu aderiune puternică la substrat, datorită faptului că ionii materialului pot pătrunde în substrat la 1-3 straturi atomice adâncime; realizarea de depuneri controlabile la temperaturi relativ scăzute ale substratului; posibilitatea curățirii prealabile a substratului prin bombardament ionic; obținerea de depuneri uniforme pe o suprafațărelativ întinsă; obținerea în condiții mult mai avantajoase decât în cazul evaporării termice în vid, de straturi subțiri ale unor materiale greu fuzibile (Mo, W, Ta etc.), materiale dielectrice, magnetice saucriogenice.

Un dezavantaj al metodei pulverizării catodice este viteza de depunere relativ mică comparativ cu alte metode. De asemenea, straturile obținute prin această metodă conțin de regulă impurități gazoase provenite din degazarea prin bombardament ionic a pereților incintei, pieselor din incintă și a țintei. Acest din urmă dezavantaj poate fi însă înlăturat prin folosirea procedeului pulverizării catodice în plasmă cu catod incandescent (cald), care nu joacă rolul de sursă de depunere.

Materialul de depus îl formează un electrod așezat lateral față de domeniul căderii catodice (fig. 2.3 a), jucând rolul unei sonde Langmuir. Ionizarea plasmei se face de către electronii emiși de catod (spirală de wolfram), gazul de lucru fiind, de regulă, argonul la o presiune de 10^{-3}-10^{-4} Torr, ceea ce face ca ciocnirile atomilor materialului pulverizat cu gazul din incintă să fie minime.

Pe lângă faptul că prin acest procedeu al pulverizării se obțin straturi mai curate, viteza de depunere poate fi modificată în mod corespunzător prin reglarea curentului de emisie al catodului și a presiunii gazului din incintă. Uneori se procedează la

plasarea incintei de lucru într-un câmp magnetic longitudinal, câmp ce urmează traiectoriile ionilor spre suport, mărind astfel randamentul depunerii.

Pentru obținerea straturilor subțiri din materiale semiconductoare, slab conductoare sau dielectrice se folosește metoda pulverizării în înaltă frecvență. Tensiunea de înaltă frecvență (10-20 MHz) de la un generator de putere (5-10 KW) este aplicată între cei doi electrozi (fig. 2.3 b). Printr-un astfel de procedeu al pulverizării catodice se obțin cu foarte bune rezultate și straturi subțiri amorfe (în special de Si) [2,3].

Un procedeu larg răspândit actualmente este cel al pulverizării pe suport polarizat (*bias sputtering*). Suportul, situat de obicei în regiunea anodului, are un potențial propriu și anume negativ în raport cu anodul. Valoarea potențialului negativ ce se aplică suportului nu este prea mare (10-100 V), dar suficient pentru ca acesta să-și formeze un nor ionic propriu. Acest nor ionic permite trecerea ionilor materialului care-l bombardează și-l curăță de gazele adsorbite (O_2, N_2)ale căror molecule vor fi respinse și trecute în fază de vapori. Deci, prin acest procedeu se pot obține straturi curate și care au compoziția materialului pulverizat.

Obținerea straturilor subțiri de oxizi se poate face cu foarte bune rezultate folosind metoda pulverizării catodice reactive (în curent continuu sau în înaltă frecvență). În acest caz, în incinta de lucru se introduce, simultan cu gazul de lucru, și oxigenul. Analog se pot obține hidruri sau nitruri ale unor elemente (AsH_2, Si_2N_4 etc.).

2.4 Metode chimice de obținere a straturilor subțiri

Obținerea straturilor subțiri pe cale chimică se poate face prin două procedee: obținerea pe cale chimică din soluție și din vapori sau fază gazoasă.

2.4.1 *Obținerea pe cale electrochimică din soluție. Electroliza*

Depunerea electrolitică, una din primele metode folosite la obținerea straturilor subțiri, constă în trecerea unui curent electric printr-o soluție (apoasă sau acidă) atunci când se aplică o diferență de potențial între doi electrozi aflați în soluție, dintre care unul este suportul depunerii (fig. 2.4). Sub acțiunea curentului electric are loc reducerea ionilor metalici la catod (K) și încorporarea atomilor neutri în rețeaua cristalină a metalului substrat. Diferențele cristalografice dintre metalul substrat și metalul (aliajul) care se depune pot genera zone de instabilitate termodinamică la interfața dintre ele. Astfel, primele straturi depuse se caracterizează printr-o struc-

tură epitaxială, dezvoltarea straturilor ulterioare permițând evidențierea individualității structurale a metalului depus.

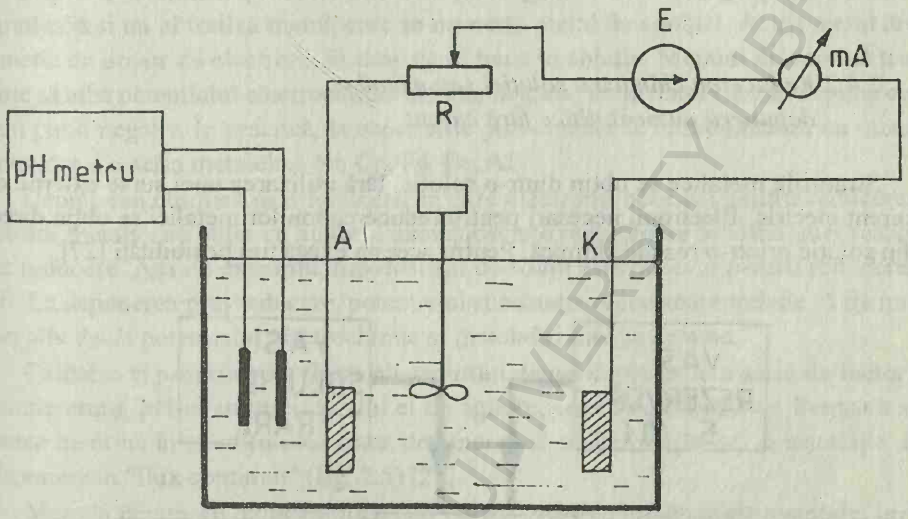


Fig. 2.4
Procedeul depunerii electrolitice a straturilor subțiri

Calitatea straturilor depuse prin electroliză, structura și puritatea lor sunt determinate de starea suprafeței suportului, densitatea curentului de depunere, pH-ul și temperatura soluției de depunere. Condițiile optime de depunere variază de la metal (aliaj) la metal. În ceea ce privește rețetele de depunere a diverselor metale și aliaje, acestea se găsesc în număr mare în literatură, ținem să menționămînsă două lucrări de referință ale lui Brenner [24] și ale lui Oniciu și Grunwald [25].

Metoda depunerii electrolitice prezintă avantajul tehnologiei la temeperaturi mici, viteză de depunere relativ mare pe substraturi de configurații variate, în instalații relativ simple. Folosind procedeul de oxidare se pot obține straturi subțiri de oxizi ai diferitelor metale, utilizate ca elemente pasive sau active în microelectronică.

Oxidarea anodică sau anodizarea este procedeul de obținere de straturi subțiri sau oxizi ale metalelor situate la anodul unei celule electrolitice. În urma descărcării ionilor de oxigen ce se degajă în procesul electrolizei, aceștia pot reacționa cu materialul anodului, ducând la oxidarea acestuia. Oxidarea anodică este larg răspândită în tehnologia tantalului, aluminiului, titanatului, niobiului sau zirconiului.

Metoda electrolitică de obținere a straturilor subțiri prezintă dezavantajul că se poate aplica doar la un număr limitat de materiale (metale), straturile obținute având o uniformitate a grosimii relativ mică.

2.4.2 *Reducerea chimică a soluției sau metoda depunerii autocatalitice fără curent*

Straturile metalice se obțin dintr-o soluție, fără utilizarea unei surse externe de curent electric. Electronii necesari pentru reducerea ionilor metalici se obțin direct din soluție printr-o reacție chimică. Pentru aceasta există trei posibilități [27].

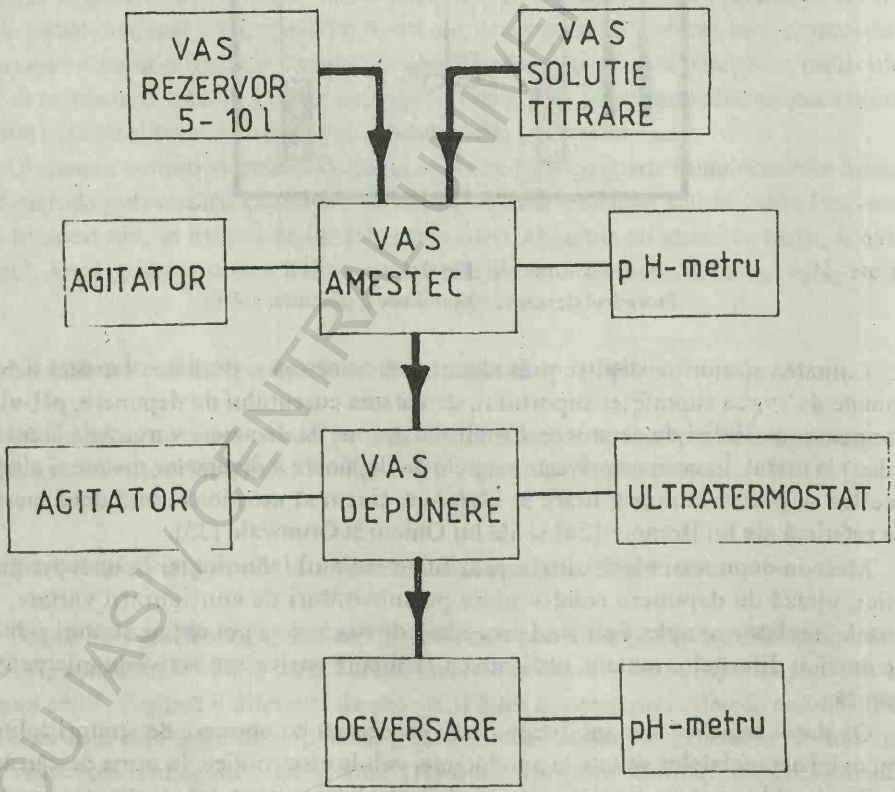


Fig. 2.5
Instalație de depunere chimică în "flux continuu" a straturilor subțiri

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Depunerea prin imersie, când metalul care se depune trebuie să aibă potențialul electrochimic mai puțin negativ decât cel pe care se depune.

Depunerea chimică prin contact, când pe lângă metalul care se depune se întrebuințează și un al treilea metal, care se numește metal de contact. Acest metal are funcția de donor de electroni, în timp ce el trece în soluție. Metalul de contact trebuie să aibă potențialul electrochimic cel mai negativ, iar metalul care se depune cel mai puțin negativ. În practică, la depunerile prin contact se întrebuințează un metal activator din seria metalelor: Ni, Co, Pd, Fe, Al.

Depunerea chimică prin reducere, la care electronii necesari pentru reducerea ionilor metalici se obțin cu ajutorul unei substanțe reducătoare în urma unei reacții de reducere. Așa de exemplu, hipofosfitul de sodiu este adecvat pentru reducerea Ni. La depunerea prin reducere, potențialul substanței reducătoare trebuie să fie mai negativ decât potențialul electrochimic al metalului care se depune.

Calitatea și proprietățile fizice ale stratului depus depinde de o serie de factori: temperatura, pH-ul soluției, gradul ei de agitare, concentrația ionilor. Pentru a se putea menține în condiții constante, depunerea se poate realiza într-o instalație de depunere în "flux continuu" (fig. 2.5) [28].

Metoda depunerii autocatalitice fără curent prezintă următoarele avantaje: uniformitate foarte bună a stratului; depunerile prezintă proprietăți fizico-chimice deosebite; stratul se poate depune și pe substraturi dielectrice (ceramică, sticlă, polimeri) anterior sensibilizate. Metoda este însă aplicabilă, până în prezent, la un număr limitat de metale, aliaje și combinații semiconductoare.

2.4.3 *Depunerea chimică din vapori*

Metoda depunerii chimice din vapori constă în obținerea straturilor subțiri prin trecerea unui amestec de gaze reactante care conțin componentele dorite peste suprafața unui substrat încălzit [29]. Procesul de depunere chimică din vapori poate avea loc la presiune normală sau scăzută, sau poate fi stimulat în plasmă (de obicei în radiofrecvență). În figura 2.6 se dă schema unei instalații (surse de reactanți și reactor) pentru depunerea straturilor de GaAs [30].

În cazul depunerii chimice din vapori, elementele reactante suferă la suprafața substratului o serie de reacții chimice care conduc la formarea de produși. O parte din produșii de reacție se depun pe substraturi, iar cealaltă parte revine în curentul de gaz. Pentru ca reacția să aibă loc, reactanții sunt transferați din curentul principal de gaze la suprafața substratului prin difuzie sau convecție și la atingerea suprafeței substratului sunt adsorbiți, apoi are loc reacția la care participă moleculele adsor-

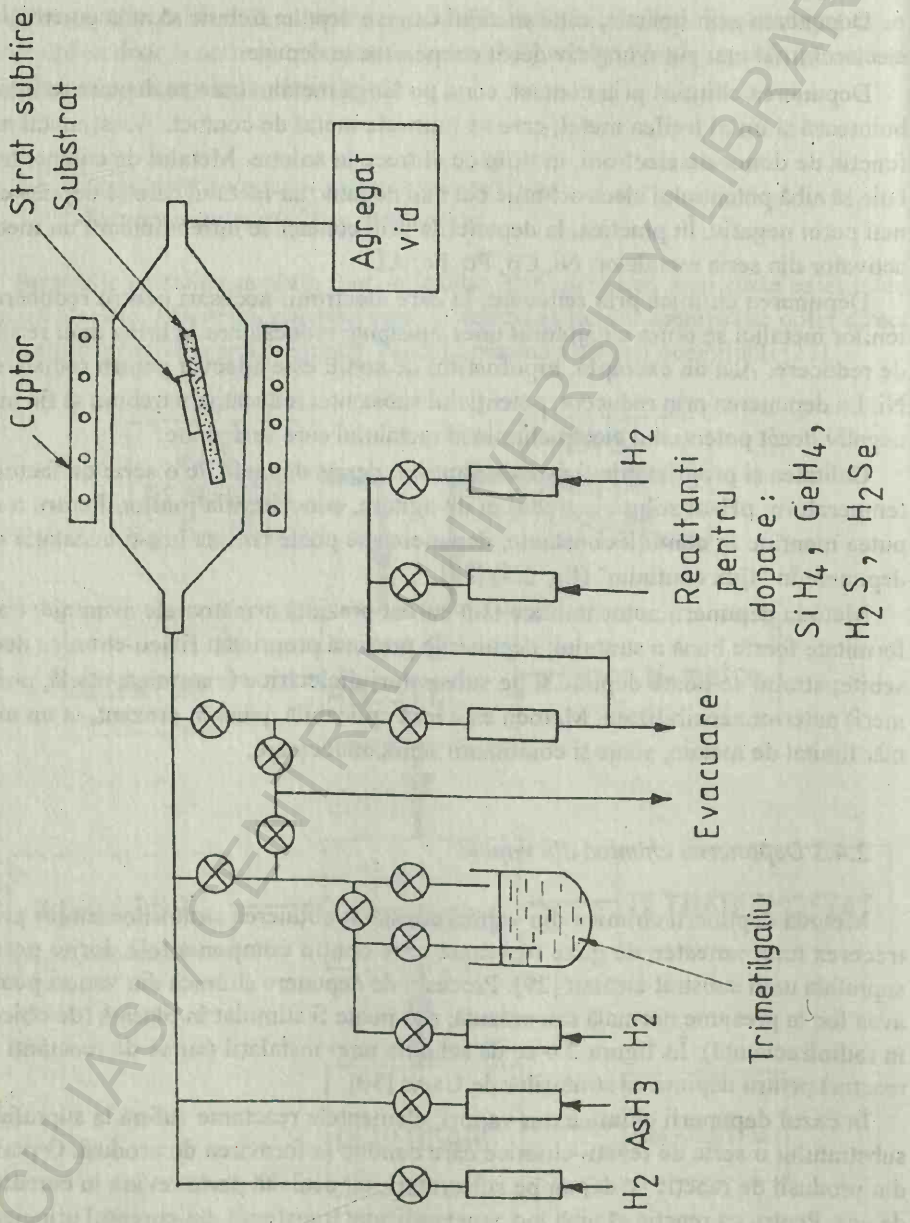


Fig. 2.6

Schema unei instalații (surse de reactanți și reactor) pentru depunerea straturilor de GaAs

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

bite, obținându-se substanța ce compune stratul subțire, împreună cu compușii secundari de reacție. Produșii secundari de reacție se desorb, trecând în fluxul general de gaze ce este eliminat în afara reactorului. Viteza de depunere precum și proprietățile fizice ale stratului depus depind de o serie de parametri, cum ar fi: temperatura, debitul total de gaz, presiunile parțiale ale reactanților, natura și orientarea cristalografică a substratului cristalin etc.

Fie

$$A \rightleftarrows C + B$$

reacția în urma căreia se depune produsul C. Viteza dedepunere depinde de presiunea parțială inițială a lui A, p_0, precum și de trei constante: constanta vitezei reacției directe, K_d, coeficientul de transfer de masă, K_g și constanta de echilibru, K.

Pentru $K \gg 1$ și $K_d \ll K_g$,

$$v = K_d p_0 = a p_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2.3}$$

iar pentru $K_d \gg K_g$

$$v = K_g p_0 = b T^{3/2} p_0, \tag{2.3'}$$

unde E este energia de activare a procesului, T – temperatura absolută, R – constanta universală a gazelor, iar a și b niște constante.

Folosirea proceselor de depunere chimică din vapori prezintă următoarele avantaje: obținerea din straturi subțiri de înaltă puritate și de perfecțiune cristalină ca urmare a creșterii în condiții apropiate de echilibru; depunerea de materiale refractare fără a fi nevoie de atingerea de temperaturi foarte înalte; asigură variația compoziției într-un domeniu foarte larg; posibilități de impurificare a straturilor subțiri semiconductoare.

Dezavantajele metodei sunt în principal legate de: natura toxică, explozivă sau corozivă a gazelor reactante; termodinamica și cinetica reacțiilor implicate este adeseori foarte complexă, cu mulți parametri ce trebuiesc controlați; produșii secundari de reacție se pot depune în locuri nedorite în instalație, îndepărtarea lor fiind dificilă.

2.5 Creșterea epitaxială a straturilor subțiri

Epitaxia este procesul fizico-chimic de creștere orientată parțial sau total (monocristale) a cristalelor în straturi subțiri pe un suport orientat. Dacă suportul și stratul epitaxial sunt din același material (Si pe Si etc.), procesul de creștere se numește homoepitaxie sau izoepitaxie, iar când natura stratului depus diferă de cea a suportului (Ge pe NaCl etc.), procesul de creștere se numește heteroepitaxie.

Metodele de depunere utilizate la obținerea straturilor policristaline sunt adecvate și creșterii straturilor epitaxiale, cu condiția ca stratul să fie un material monocristalin.

În esență, procesul de epitaxie ar cuprinde două etape principale: transportul atomilor (moleculelor) dintr-o fază solidă, lichidă sau gazoasă la suprafața unui suport monocristalin, urmată de ocuparea unor poziții ordonate în stratul ce se formează ca efect al difuziei la suprafața suportului. În funcție de modul cum se realizează transportul de substanță de la sursă la substrat, procesele epitaxiale pot fi directe și indirecte.

În cazul proceselor directe de creștere epitaxială, atomii (moleculele) materialului sunt transportați de la sursă la suportul de cristalizare fără a mai suferi reacții chimice intermediare. Din grupa proceselor de creștere epitaxială directă fac parte metodele de mai jos.

Evaporarea termică în vid. Este larg răspândită datorită simplității cu care se pretează la automatizare, posibilitatea variației mai largi a parametrilor de creștere, economie de materiale. Metoda este folosită la creșterea epitaxială a materialelor metalice (Au, Ag, Al, Ni, Cr etc.), a compușilor semiconductori $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdSe, ZnTe etc.) sau a compușilor $A^{III}B^{V}$ (InSb, InAs, AlSb etc.).

Pulverizarea catodică. Se folosește cu precădere procedeul pulverizării asimetrice, în "curent alternativ". Acest procedeu prezintă avantajul diminuării pericolului de impurificare cu gaze a stratului epitaxial. Utilizând diversele procedee ale pulverizării catodice se pot obține straturi epitaxiale din cele mai diverse materiale: Au, Ag, Pt, Zr, Mo, W, Ge, Si, combinațiile acestora, Au-Ni, Ag-Al, Ni-Fe_2, InSb, GaAs, AlN, Pb-SnTe; oxizi ai elementelor: Ta_2O_5, Nb_2O_5, TiO_2, SiO_2, $NiFe_2O_4$.

Electrodepunerea. Folosind această metodă s-au crescut, în special, straturi subțiri ale unor metale: α-Co, ß-Co, Cr cubic cu fețe centrate, Fe cubic cu baze centrate, Fe cubic cu fețe centrate, Ni hexagonal compact.

Creșterea epitaxială din fază lichidă. Metoda epitaxiei lichide este utilizată în principal la obținerea straturilor semiconductoare, folosite la obținerea dispozitivelor electroluminescente și fotoelectrice pe scară industrială. Prin această metodă se pot obține structuri planare multistrat utilizate în electronica discretă și în construirea circuitelor integrate. Epitaxia din fază lichidă este procesul prin care, stratul monocristalin crește prin precipitare dintr-o topitură foarte diluată, pe un suport monocristalin orientat. Creșterea poate avea loc și din topituri concentrate, însă topiturile diluate oferă o serie de avantaje net superioare: viteză de creștere mică, ceea ce dă posibilitatea controlului riguros al grosimii stratului, temperatură coborâtă în timpul creșterii și, deci, obținerea unor straturi cu compoziție stoichiometrică și cu defecte puține; se elimină posibilitatea cristalizării în masa topiturii.

În figura 2.7 se dă schema unei instalații pentru creșterea heteroepitaxială a Ge pe GaAs [32].

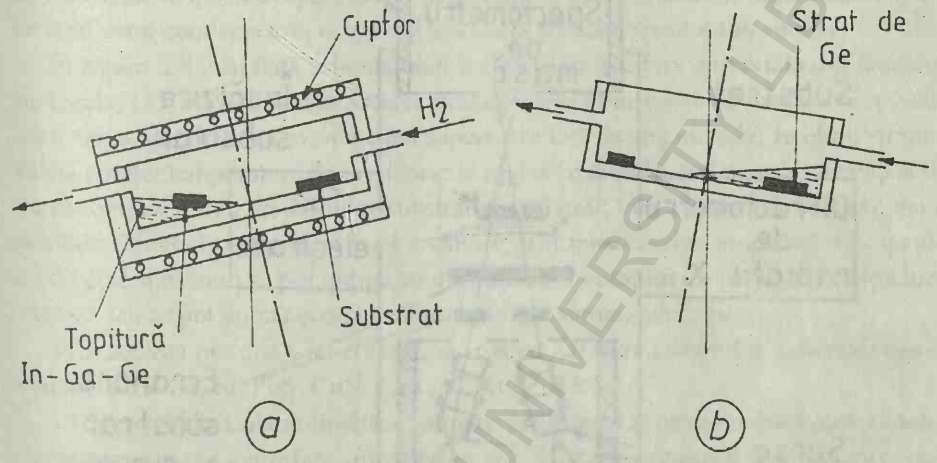


Fig. 2.7
Schema unei instalații pentru creșterea heteroepitaxială a Ge pe GaAs

La o extremitate a nacelei din cuarț (grafit) se află topitură de In+Ga în care plutește Ge metalic, iar la extremitatea cealaltă se află o plachetă orientată de GaAs (substratul). Poziția inițială a sistemului este cea indicată în figura 2.7 a. Se încălzește nacela până la temperatura de 640°C, când o parte dinGe se dizolvă în In+Ga, soluția devenind saturată cu materialul de depus (Ge). Se înclină sistemul astfel încât topitura In+Ga+Ge să acopere substratul de GaAs (fig. 2.7 b); pe măsură ce temperatura scade în mod corespunzător, Ge dizolvat în In+Ga cristalizează pe rețeaua cristalină a GaAs, formându-se astfel un strat subțire de Ge. Când temperatura atinge 400°C, tot sistemul se readuce în poziția inițială. În tot timpul experienței, prin nacelă trece un flux de hidrogen uscat și purificat. Există și alte variante de creștere epitaxială din fază lichidă, diferite în funcție de timpul constructiv al instalației: metoda verticală [35], cu creuzet multicompartimentat [36], metoda deplasării zonei de solvent etc. [37].

Epitaxia din fază lichidă este folosită la creșterea de straturi subțiri pentru o mare varietate de elemente și aliaje: Si; compuși $A^{II}B^{VI}$ (CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, ZnTe,

CdTe), $A^{IV}B^{VI}$ (PbTe, PbSe, PbS), $A^{III}B^{V}$ (InSb, InAs, InP, GaAs, GaP, GaSb); granați – $(EuY)_3(FeGa)_5O_{12}$, $EuYb_2Fe_5O_{12}$ etc.

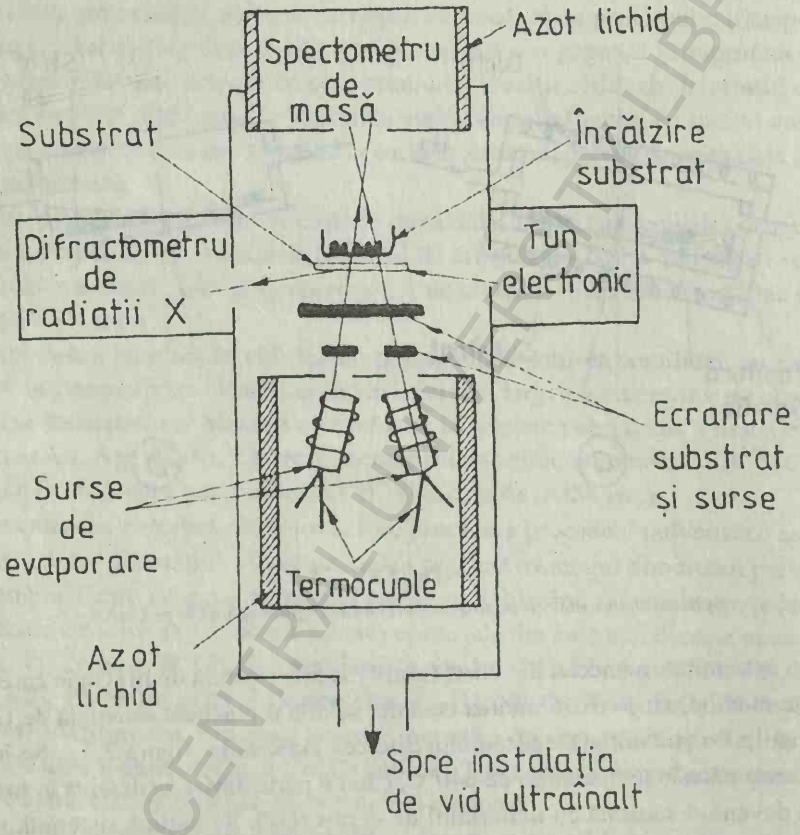


Fig. 2.8

Schema unei instalații de creștere epitaxială din fascicul molecular

Epitaxia din fascicul molecular. Un fascicul molecular se definește ca un ansamblu de molecule neutre (sau atomi) care se mișcă după o direcție unică, într-o incintă vidată. Pentru a face posibilă epitaxia din fascicul molecular este necesară realizarea unui vid ultraînalt în incintă (10^{-10}-10^{-9} Torr). Vidul fiind înaintat și densitatea fasciculului mică, se pot neglija ciocnirile între moleculele fasciculului și dintre fascicul și vaporii sursei care produc fasciculul. Un fascicul molecular se obține prin încălzirea unei substanțe solide aflate într-o capsulă. Diametrul deschiderii

capsulei este mic în raport cu drumul liber mediu al vaporilor substanței, astfel încât moleculele părăsesc capsula printr-o emisie spontană (bruscă). Între concentrația vaporilor din capsulă și rata de emisie a moleculelor există un cvasiechilibru, ceea ce nu are loc în cazul evaporării termice libere în vid. Moleculele fasciculului ajunse la substrat condensează, rezultând nucleația și creșterea stratului subțire.

În figura 2.8 este dată schema unei instalații de creștere epitaxială din fascicul molecular [33,34]. Utilizarea acestei metode necesită instalații de producere a vidului înaintat, dar prezintă avantaje net superioare față de alte metode: se obțin straturi foarte curate; temperatura de creștere este realativcoborâtă, astfel încât se evită activarea termică și difuzia atomilor substratului în strat; rată a depunerii mică și, deci, posibilitatea controlului riguros al grosimii; prin introducerea în incintă de capsule cu diverse substanțe se pot obține straturi ale unor compuși cu compoziție stoichiometrică sau se pot dopa corespunzător materiale semiconductoare.

Prin această metodă s-au crescut, în special, straturi subțiri din materiale semiconductoare: Ge, Si, PbS, CdS, GaAs, CdTe, PbTe.

Creșterea epitaxială indirectă se caracterizează prin aceea că atomii materialului de depus ajung la suprafața substratului sub formă de compuși chimici care, mai apoi, se disociază. O astfel de metodă de creștere epitaxială este creșterea din fază gazoasă, care este folosită cu succes la epitaxia Ge, Si, GaAs, ZnTe, $Cd_3Fe_5O_{12}$ etc.

2.6 Straturi subțiri necristaline (amorfe)

Din punct de vedere teoretic, un solid amorf presupune lipsa oricărei ordini locale (în apropiere) cât și la distanță. O astfel de situație se poate realiza numai dacă energia de legătură între atomi sau molecule este mai mică decât energia de agitație termică. Această stare caracterizată prin lipsă totală de ordine se poate găsi la gaze și mai puțin la lichidele moleculare unde predomină legăturile chimice de tip Van der Waals. Din acest punct de vedere, orice corp solid care se află într-o stare termodinamică stabilă, nu poate fi lipsit de structură ordonată (metalică, covalentă sau ionică). Deci, mai aproape de realitate, un solid amorf se caracterizează prin lipsa oricărei ordini atomice la distanță mare, comportându-se din punct de vedere macroscopic ca un ansamblu compact dezordonat. Difractogramele de radiații X ale solidelor amorfe se caracterizează prin picuri largi, deplasate spre unghiuri 2θ mari (fig. 1.9). Starea amorfă poate exista numai într-un domeniu limitat de temperaturi, specifice fiecărui material; peste o anumită temperatură critică are loc tranziția ireversibilă în starea cristalină.

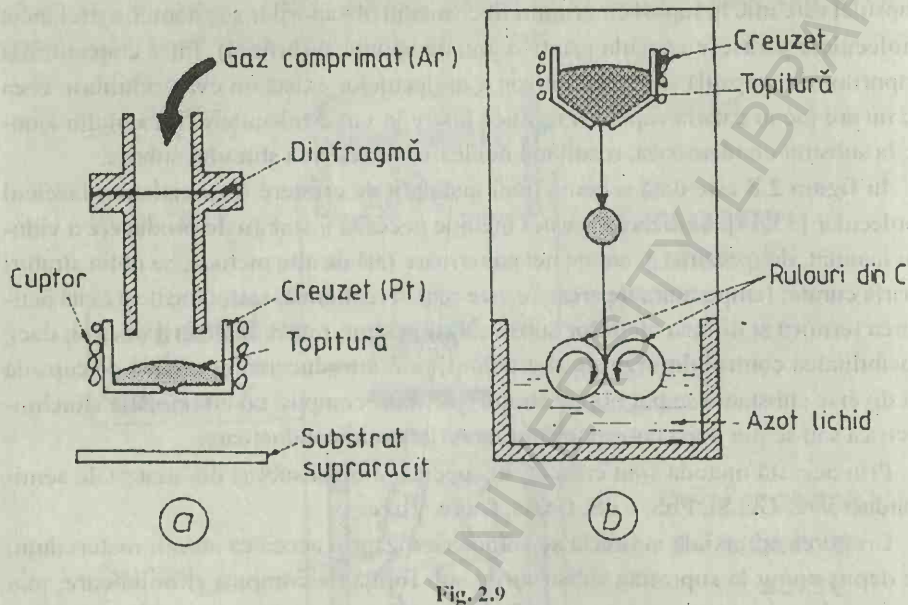


Fig. 2.9

Reprezentare schematică a două procedee de obținere a straturilor amorfe prin solidificare ultrarapidă a topiturii: a) procedeul undei de șoc (metoda tunului); b) procedeul de extruziune a jetului cu solidificarea acestuia prin laminare între doi cilindri supraracițti

Pentru obținerea straturilor subțiri necristaline (amorfe) este necesar ca viteza de formare a germenilor să fie mare pentru o temperatură a suportului condensor bine definită, astfel încât mobilitatea atomilor adsorbiți la suprafață să fie mică. În acest caz, pe suport condensează germeni deja formați în fază gazoasă, al căror număr este foarte mare; adsorbiți pe suport, mobilitatea acestor germeni este foarte mică. Totodată, la suprafața suportului sunt adsorbiți și atomi care au o mobilitate mare, aceștia contribuind la formarea unei ordini atomice locale în stratul amorf.

În procesul de formare a straturilor subțiri amorfe, rolul hotărâtor poate să-l aibă și supraracirea suportului condensor. În acest caz, condensarea atomilor are loc direct în punctele unde au ajuns la suprafața suportului. Condițiile necesare obținerii stării amorfe sunt: viteză de evaporare mică și temperatură a suportului suficient de coborâtă, astfel încât mobilitatea atomilor adsorbiți să fie foarte mică.

Legătura chimică poate influența considerabil procesul de formare a straturilor subțiri amorfe. De exemplu, pentru metaloizi și cristale covalente, numărul de coordinație Z (numărul vecinilor de ordinul I) este mai mic decât la metale (Z_S=6,

Z_{Ge}=4, Z_{Al}=12). Prin urmare, atomii unor astfel de elemente condensați (adsorbiți) la întâmplare trebuie să se deplaseze la distanțe mult mai mari pentru a forma o structură cristalină. În plus, energiile de adsorbție și desorbție ale atomilor de metal sunt mai mici decât în cazul substanțelor covalente. Datorită acestui fapt, atomii de metal adsorbiți pe suprafața suportului au mobilități mult mai mari. Prin codepunerea în vid sau prin procese electrochimice a două sau mai multor elemente cu mobilități diferite, pe același suport, se pot obține straturi amorfe chiar la temperatura camerei.

Din cele de mai sus rezultă că straturile subțiri amorfe pot fi obținute prin una din metodele: răcire ultrarapidă; depunerea pe substrate suficient de reci pentru a preveni ordinea atomică la distanță mare; codepunerea a două sau mai multe elemente cu raze atomice diferite [38].

1. **Răcire rapidă.** Prin această metodă se obțin straturi amorfe în urma condensării topiturii materialului de depus pe un substrat răcit la temperatura azotului sau heliului lichid [39-41]. Topitura este proiectată, printr-un procedeu oarecare, pe substratul răcit (fig. 2.9). Viteza de răcire atinge în acest caz valori foarte mari, între 10^5-10^8 °C/s, ceea ce împiedică cristalizarea în masă a topiturii. Calitatea stratului obținut depinde și de natura substratului, acesta trebuind să fie un material cu conductibilitate termică mare, căldura preluată de la topitură fiind rapid disipată în toată masa substratului. De exemplu, în cele mai multe cazuri se folosește ca substrat cuprul.

Folosind procedeele de răcire rapidă prezentate în figura 2.10, s-au obținut straturi subțiri ale unor oxizi: V_2O_5, MoO_3, WO_3, Nb_2O_5, precum și ale unor aliaje ca: Ag-Au, Cu-Au, Ge-Ag, $Ni_{40}Fe_{40}$, $P_{14}B_6$,$Au_{77}Ge_{13,6}$ $Si_{9,4}$ etc.

2. **Depunerea prin evaporare termică în vid sau pulverizare catodică**, pe substrate care sunt suficient de reci pentru a preveni ordonarea atomică. Acest procedeu este folosit la obținerea straturilor amorfe ale unor materiale semiconductoare (Si, Ge), precum și ale elementelor de tranziție 3d.

3. **Codepunerea a două sau mai multe elemente (ce au raze atomice diferite), atât în vid cât și prin procese electrochimice.** Prin codepunerea prin evaporare termică în vid sau prin pulverizare catodică se potprepara straturi subțiri amorfe de tipul: pământ rar – metal de tranziție (Ho-Co, Ho-Fe, Tb-Fe, Gd-Co, Dy-Fe, Y-Co), pământ rar – cu alte elemente nemagnetice, ca Au, Al, Cu, Mo (Gd-Cu, Gd-Al); straturi subțiri amorfe ale aliajelor binare $A_{1-x}B_x$, unde A este un element magnetic iar B este un element metalic nemagnetic (Fe-B, Fe-Si, Fe-Ge, Fe-Sn); straturi

subțiri amorfe ale unor aliaje binare, ternare sau cuaternare, conținând unul sau două elemente semiconductoare și elemente din grupele V, IV: Ge-Te, As-Te, As-Si, Te-Si, As-Si-Ge, As-Si-Te (S, Se), As-Ge-Te (S, Se), As-Si-Te-Ge, As-Si-Se-Ge; straturi subțiri ale unor sisteme pseudobinare: As_2S_3-As_2Se_3-As_2Te_3, As_2Se_3-Sb_2Se_3.

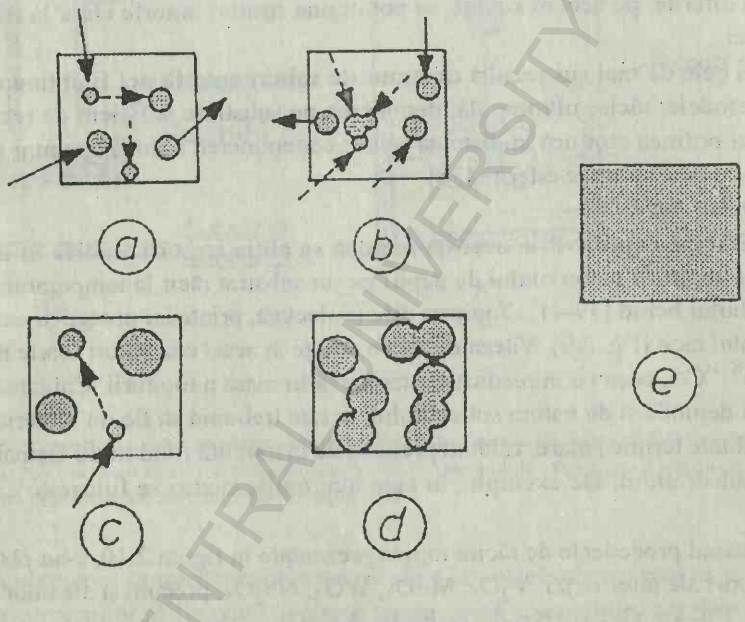


Fig. 2.10

Reprezentare schematica a etapelor formarii unui strat subțire, conform teoriei adsorbției: a) faza inițiala, ce presupune adsorbția si desorbția simultana a unor atomi sau molecule; b) apariția centrilor (nucleelor) de crestere; c) formarea primelor insulite de material (de adatomi); d) formarea insulelor mari de material depus; e) stratul subțire continuu.

Prin electrodepunere sau depunere chimică se pot obține straturi subțiri ale elementelor de tranziție cu impurități de P, S (Ni-P, Co-P, Fe-P, Ni-Co-S).

Straturile subțiri amorfe ale elementelor pure sunt dificil de preparat și sunt stabile într-un domeniu limitat de temperatură (cu precădere temperaturi foarte coborâte) și în unele cazuri în zone de grosimi limitate.

O clasă specială a corpurilor solide amorfe o formează substanțele numite sticle. Caracteristic pentru sticle este faptul că pot fi trecute din fază solidă în fază lichidă și invers, fără ca proprietățile fizico-chimice ale fazei solide să se modifice. În cazul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

straturilor subțiri amorfe, o astfel de posibilitate este exclusă, la o încălzire peste o temperatură critică (de prag, de recristalizare) are loc trecerea din starea amorfă în sta-rea cristalină.

Interesul pentru obținerea și studiul straturilor subțiri amorfe doar din punct de vedere pur științific a fost dublat în ultimii ani de scopul utilizării acestora în micro-electronică, optică (filtre), dispozitive ovonice, medii magnetice de înregistrare cu domenii cilindrice (bule).

2.7 Mecanisme și teorii privind formarea (creșterea) straturilor subțiri

Cunoașterea proceselor care au loc în timpul formării straturilor subțiri, precum și a structurii acestora, sunt condiții esențiale pentru explicarea proprietăților lor fizico-chimice.

Creșterea stratului subțire prin condensare din fază gazoasă, pe suportul de condensare, comportă mai multe faze, care depind de procedeul de obținere a stratului. Totuși, cu unele mici diferențe, se pot distinge stadii comune de creștere, atât în cazul depunerii straturilor prin evaporare termică vid cât și în cazul creșterii epitaxiale sau pulverizării catodice.

Straturile subțiri se formează pe un substrat printr-un proces de nucleație si creștere. Nucleația este fenomenul de apariție pe substrat a unor centri (nuclee) de creștere (condensare), care devin ulterior germeni de creștere. Studiul calitativ și cantitativ al proceselor de nucleație și creștere a avansat considerabil în ultimii ani, prin punerea la punct a unor metode de înaltă rezoluție pentru studiul acestor procese. Principalele metode de studiu al nucleației constau în: măsurarea fluxurilor de atomi desorbiți prin tehnicile spectroscopiei de masă și a fasciculelor moleculare; observarea mobilității atomilor izolați și a interacțiunii dintre atomi prin microscopie de emisie ionică (electronică) în câmp; determinarea densității germenilor de cristalizare și observarea morfologiei creșterii prin microscopie electronică de înaltă rezoluție.

Elaborarea unei teorii unitare a condensării pe suport și a creșterii straturilor subțiri din fază gazoasă este dificilă, dacă se au în vedere multiplele variante de creștere a straturilor, precum și numărul mare de parametri care trebuie luați în considerare în procesul depunerii straturilor subțiri.

2.7.1 *Teoria adsorbției*

Această teorie a creșterii straturilor subțiri din fază gazoasă are la bază ipotezele teoriei adsorbției și desorbției a lui Frenkel [42].

1. Atomii substanței evaporate sosesc, din fază de vapori, pe suprafața suportului și se mențin pe acesta un timp t_s:

$$t_s = \tau \exp\left[\frac{E_{des}}{RT}\right], \tag{2.4}$$

unde E_{des} reprezintă energia de desorbție (în kcal/mol), R – constanta universală a gazelor, T – temperatura absolută, iar τ perioada proprie de vibrație a atomului (moleculei) adsorbite. În intervalul de timp t_s, atomii adsorbiți se găsesc într-o mișcare continuă pe suprafața suportului. Datorită interacțiunii cu atomii suprafeței, după timpul t_s, atomii adsorbiți își pierd total sau parțial energia cinetică: în primul caz atomii se fixează pe suport (devin adatomi), iar în cel de-al doilea caz sunt reevaporați (desorbiți) (fig. 2.10 a).

2. Gradul (probabilitatea) de adsorbție depinde de coeficientul de acomodare alpha, definit prin raportul dintre numărul de atomi ce se fixează pe suport și numărul atomilor ce lovesc suportul și se poate exprima sub forma:

$$\alpha = \frac{T_{st} - T_i}{T_s - T_i} = \frac{E_{st} - E_i}{E_s - E_i}, \tag{2.5}$$

unde (T_{st}, E_{st}), (T_s, E_s) și (T_i, E_i) reprezintă temperatura și energia suportului, respectiv stratului și atomilor incidenți izolați. Pentru $T_s = T_{st}$ sau $E_s = E_{st}$, $\alpha \cong 1$, ceea ce corespunde condensării metal pe metal.

Ca urmare a migrației atomilor pe suport, unii dinaceștia pot să se unească cu alți atomi adsorbiți, formându-se dubleți, tripleți sau cvarteți care constituie centri (nuclee) de creștere de mare stabilitate (fig. 2.10 b).

3. Atomii izolați pot difuza pe substrat, alăturându-se nucleelor de creștere, ceea ce duce la apariția unor insulițe de material (fig. 2.10 c); insulițele de adatomi continuă să crească pe seama captării altor adatomi.

4. Când numărul de insulițe devine foarte mare (10^{13}-10^{16} m^{-2}), există posibilitatea ca între acestea să apară punți de legătură, insulițele capătă o formă alungită datorită acțiunii, pe de o parte a forțelor de tensiune superficială care tind să dea o formă sferică insulițelor, iar pe de altă parte acțiunii forțelor de adsorbție ale suportului care tind să dea o formă plană insulițelor. Apare, astfel, fenomenul de coalescență (alipire) a insulițelor mici și apariția unor insule mari de material depus (fig. 2.10 d).

5. După o cantitate mare de substanță depusă, spațiile dintre insule se acoperă, rezultând un strat continuu (fig. 2.10 e).

Viteza de condensare m se poate exprima prin:

$$m = \alpha N, \tag{2.6}$$

unde N reprezintă numărul total de atomi (molecule) care cad pe suport în unitatea de timp.

Pentru formarea și creșterea stratului, o mare importanță o prezintă și densitatea critică a fasciculului atomic, J_c care, pentru o temperatură a suportului $T_s < T_c$, este dată de relația lui Frenkel:

$$J_c = A \exp\left[-\frac{U_1}{K_B T_s}\right], \tag{2.7}$$

unde U_1 este energia de legătură a adatomului cu un atom din fasciculul de atomi, cu care poate forma un dublet-centru de condensare, T_c temperatura critică, iar A o constantă care depinde de natura substanței evaporate. Temperatura critică T_c este caracteristică fiecărei substanțe și este temperatura suportului deasupra căreia nu mai are loc condensarea. Relația (2.7) este adevărată în ipoteza că între particulele incidente și cele adsorbite se instalează o starestaționară. Dacă densitatea fasciculului incident de particule este mai mică decât densitatea critică J_c, nu mai este posibilă condensarea.

2.7.2 *Teoria termodinamică*

Această teorie pleacă de la considerentul că centrii stabili (germenii) de condensare sunt suficient de mari, formând agregate (clusters), cuprinzând un număr foarte mare de particule, aproximativ 50 până la 100. În aceste condiții se pot folosi noțiunile de tensiune superficială, energie liberă, clasice. Această teorie a fost inițiată de Volmer și Weber și Hirth și Pound. Problema care se pune în cadrul teoriei termodinamice constă în determinarea dimensiunii (razei) critice a agregatelor de atomi care constituie centrii de creștere ulterioară, precum și a vitezei de formare și a concentrației acestor centri. În majoritatea cazurilor se consideră că agregatele-centri de creștere ar avea formă de cupolă sau disc, aceasta depinzând de condițiile de creștere și în special de temperatura și natura suportului, de gradul de suprasaturare și de densitatea fasciculului incident de particule, de caracterul interacției strat-suport. Considerând că agregatul germene are formă sferică, în condițiile minimului energiei libere a acestuia, raza critică r^* are expresia [16]:

$$r^* = \frac{2V}{K_B T \ln \frac{p}{p_e}} \cdot \sigma_{cv}, \tag{2.8}$$

unde σ_{cv} este energia liberă a suprafeței de separare dintre strat (condensat) și vapori, V – volumul stratului, p – presiunea vaporilor suprasaturați, iar p_e – presiunea de echilibru. Agregatele cu dimensiuni mai mici decât r^* sunt instabile și nu pot constitui centri de creștere.

Conform teoriei termodinamice, pentru ca stratul să se formeze este necesar ca germenii de creștere să aibă un număr mare de particule, 50-100 adatomi, formând de fapt niște agregate. Pentru aceasta trebuie ca între fasciculul incident și atomii adsorbiți la suprafața suportului să se stabilească o stare deechilibru, care este greu de obținut în condiții normale, când numărul de atomi adsorbiți este mai mic decât numărul de atomi incidenți.

Teoria termodinamică se aplică numai în cazul anumitor substanțe, condensate din fază de vapori, în condiții experimentale care respectă ipotezele teoriei termodinamice: temperatură nu prea mare a suportului și densității medii ale fasciculului incident, pentru a preveni desfacerea agregatelor mari.

2.7.3 *Teoria atomică sau statistică*

În cazul creșterii epitaxiale este absolut necesar ca numărul adatomilor din germenii de cristalizare să fie mic, pentru a se realiza condițiile de orientare chiar din primele stadii ale creșterii stratului. În aceste condiții, teoria termodinamică nu mai este adecvată descrierii creșterii stratului depus.

Walton și Rhodin au dezvoltat o teorie a formării germenilor de creștere formați numai din câțiva atomi, în special, dar nu numai pentru descrierea proceselor de cristalizare epitaxială. Această teorie conține unele din ipotezele teoriei adsorbției și teoriei termodinamice. Astfel, se consideră că la temperaturi mici ale suportului sau pentru condiții de suprasaturare, un germene de creștere poate fi constituit dintr-un singur adatom, care prin întâlnire întâmplătoare cu un alt atom, poate forma un centru stabil, capabil să crească în continuare (unele din ipotezele teoriei adsorbției); ca și în cazul teoriei termodinamice, viteza de formare a centrilor de creștere se consideră proporțională cu concentrația centrilor de dimensiuni critice r^* și cu frecvența de formare a germenilor (agregatelor) de dimensiuni critice.

În condițiile unei intense suprasaturări (densitate mare a fasciculului incident), centrii de condensare pot fi constituiți din n=1,2,3 adatomi. În acest caz, viteza de formare a germenilor cu dimensiuni critice va fi [16]:

$$\begin{cases} n = 1, I_1 = J\left(\dfrac{J}{\nu N_o}\right)\exp\left[\dfrac{2E_{des} - E_{dif}}{K_B T}\right] \\ n = 2, I_2 = J\left(\dfrac{J}{\nu N_o}\right)^2\exp\left[\dfrac{3E_{des} - E_{dif} + E_2}{K_B T}\right], \\ n = 3, I_3 = J\left(\dfrac{J}{\nu N_o}\right)^3\exp\left[\dfrac{4E_{des} - E_{dif} + E_3}{K_B T}\right] \end{cases} \tag{2.9}$$

unde J este densitatea fasciculului incident de particule, ν – frecvența proprie de oscilație a atomului, N_o – numărul centrilor de adsorbție de energie egală (cm^{-2}), E_{des} – energia de desorbție a unui atom izolat, E_{dif} – energia de difuzie pe suport a unui atom izolat, iar E_2 , E_3 sunt, respectiv, energia unui dublet și a unui triplet de atomi.

Să considerăm cazul temperaturilor T ale suportului foarte scăzute și viteza de sosire a particulelor pe suport foarte mare, adică

$$\frac{R}{N_o^2 D} \geq 1, \tag{2.10}$$

unde R este rata incidenței atomilor din fascicul pe suport (atomi·cm^{-2}·s^{-1}), iar D coeficientul de difuzie al atomilor pe suport (cm^2·s^{-1}). În acest caz, atomii incidenți se fixează pe suport în locul de impact, mobilitatea lor fiind practic zero. Se formează astfel un aranjament neregulat de atomi și dacă atomii au legături direcționale, stratul va fi amorf. Exemple de acest tip sunt depunerile elementelor din grupa IV (Ge, Si) și ale oxizilor (SiO_2, TiO_2 etc.).

Dacă

$$\frac{R}{N_o^2 D} \ll 1 \quad \text{și} \quad E_{ads} \geq E'_{ads}, \tag{2.11}$$

unde E'_{ads} este energia de adsorbție a unui atom izolat pe un monostrat condensat, atunci avem cazul creșterii strat cu strat. Temperatura trebuie să fie suficient de scăzută, astfel ca straturile bidimensionale să poată crește chiar dacă atomii izolați se pot reevapora. În cazul când rețeaua materialului depus nu se potrivește exact cu cea a substratului, se pot încorpora, pe măsura avansării creșterii, dislocații și se pot forma straturi de tranziție. Acest tip de creștere apare în multe cazuri de homoepitaxie (Si pe Si) și în cazurile când energia de legătură a particulelor stratului este mai mică decât energia de aderență la suport. Creșterea strat cu strat cea mai simplă are loc dacă E'_{ads} descrește monoton la o valoare adecvată E_{ads} a materialului depus pe suportul masiv.

Cazul depunerii în regim apropiat de adsorbție de echilibru presupune $E_{ads} < E'_{ads}$, iar temperatura T este suficient de mare sau R este mai mic. În aceste condiții, cel puțin la straturile superioare, atomii se reevaporă suficient de repede, astfel încât creșterea stratului are loc numai până la o anumită grosime. În plus, însăși straturile devin instabile și se evaporă în suprafață, paralel cu suportul.

Dacă $\frac{E_{ads}}{K_B T}$ sau $\frac{E'_{ads}}{K_B T}$ au valori mici, nucleația este imposibilă pe un suport perfect. Pentru aceste cazuri, influența defectelor de pe suprafața suportului va fi foarte puternică.

În ceea ce privește depunerea electrochimică a straturilor subțiri, teoria lui Volmer și Erdey-Grus [45], referitoare la electrocristalizare, se bazează pe modelul și mecanismul apariției fazei noi din soluții suprasaturate sau vapori suprasaturanți, când energia liberă a agregatului format este cu atât mai mică cu cât sunt mai mici dimensiunile lui (relația 2.8). Această teorie se referă la depunerea catodică într-un caz ideal, și anume pe o suprafață netedă. Supratensiunea eta, asociată cu formarea germenului cristalin tridimensional, se poate calcula cu ajutorul relației lui Nernst:

$$\eta = \frac{2\sigma V}{zFr}, \qquad (2.12)$$

unde sigma este coeficientul de tensiune superficială a soluției, V – volumul molar al soluției, z – sarcina ionului care se neutralizează la catod, F – numărul lui Faraday, iar r – raza germenului cristalin. Calculându-se, după această relație, supratensiunea eta minimă necesară pentru descărcarea ionilor, s-au găsit valori mult mai mari decât valorile experimentale. Aceasta deoarece cristalul real ce constituie electrodul prezintă diverse neregularități, caracterizate prin interacțiuni specifice cu atomul adsorbit și parțial descărcat și degajat de prima sferă de solvatare [46].

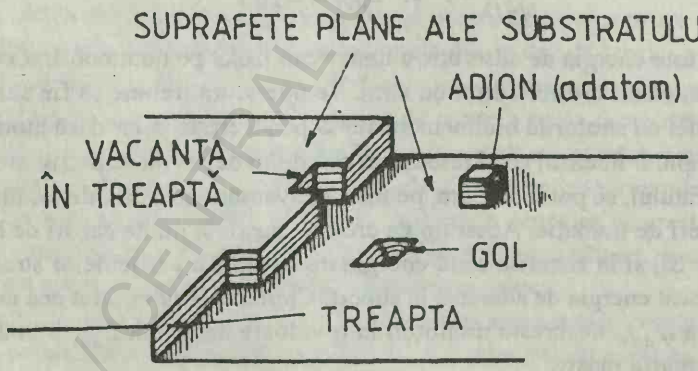


Fig. 2.11
Exemplificare a procesului de creștere "monostrat" a unui strat subțire, conform teoriei electrocristalizării

Teoria electrocristalizării pe un suport monocristalin [26] presupune un proces de creștere "monostrat", ținând cont de imperfecțiunile suprafeței electrodului: ionul metalic din soluție atinge anumite excrescențe (ieșituri) de pe suprafața suportului și devine atom adsorbit (adion-adatom, fig. 2.11). Se depune astfel un strat monoatomic, care constituie de fapt germene bidimensional de creștere. După com-

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

pletarea suprafeței libere de depunere, un al doilea strat monoatomic se depune, apoi altul s.a.m.d., dezvoltându-se astfel germenul tridimensional – strat subțire.

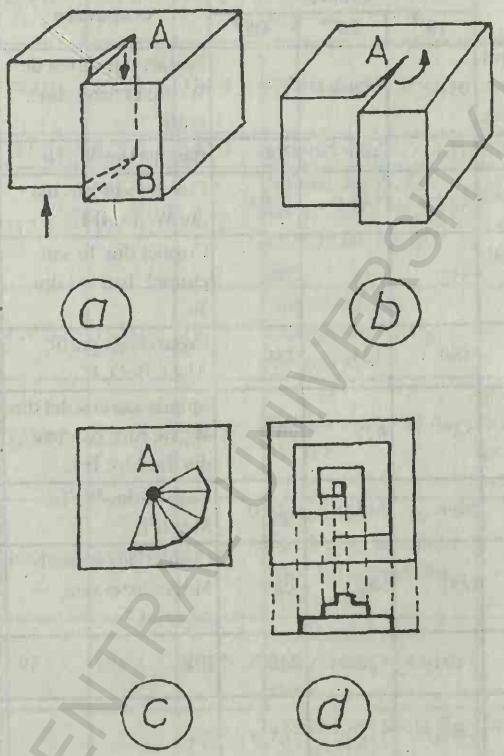


Fig. 2.12
Reprezentare schematică a creșterii electrolitice a unui strat subțire sub formă elicoidală, plecând de la un "centru" de cristalizare-dislocație elicoidală de pe suprafața electrodului.

De foarte multe ori, suprafețele electrozilor se abat de la structura ideală și prezintă dislocații elicoidale. În asemenea împrejurări, electrocristalizarea se poate desfășura fără nucleație bidimensională: stratul cristalin se dezvoltă spre faza de soluție într-o formă elicoidală (fig. 2.12). Prin suprapunerea microtreptelor, având înălțimea de ordinul dimensiunii atomice, are loc formarea unor macrotrepte, care ating uneori înălțimi de la 10^3 Å. Sfârșitul unei microspirale poate fi asimilat cu o calotă sferică, având raza de curbură foarte mică (~ 10^{-6} cm).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 2.2 Parametrii proprii unor substanțe și condițiile de evaporare termică în vid

Elementul sau substanța	Temperatura de topire	Temperatura la care presiunea de vapori este (Torr)			Date cu privire la sursa de evaporare	Observații
		10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}		
Al	660	950	108 5	128 0	Spirală din sârmă de W, Ta; creuzet din grafit	
AlF	1040	410	490	700	Bărcuță din W, Ta	Pierde F
Al_2O_3	2020	132 0	148 0	160 0	Cosulet sau bărcuță din W, Ta; IFE	Important controlul ratei depunerii
Sb	630	552	618	700	Cosulet din Ta sau cromel; bărcuță din Ta, C	Toxic; atacă cromelul
As	Sublimează	380	423	480	Creuzet din grafit; Al_2O_3, BeO, C	Toxic; totdeauna sublimează
Ba	725	545	627	735	Spirală sau cosulet din W, Ta, Mo; bărcuță din Ta, Mo; IFE	Reactionea ză puternic cu ceramicele
Be	1284	980	115 0	127 0	Cosulet din W, Ta, Mo; IFE	Vaporii, pulberea și oxidul sunt toxici
Bi	271	600	682	790	Cosulet din cromel, Mo; creuzet din Al_2O_3, C	Vaporii sunt toxici
B	2550	210 0	222 0	240 0	IFE	Explodează la răcire rapidă
B_4C	2450	250 0	258 0	265 0	IFE	Socurile termice determină o usoară supraîncălzire
Ca	842	555	630	723	Cosulet din W; creuzet din Al_2O_3	Depunerile se corodează în aer
CaF_2	1360				Cosulet sau bărcuța din Ta, W	Sublimă. Important controlul ratei depunerii
Cd	321	347	390	450	Cosulet din cromel, Mo, W, Ni, Fe sau tăvită din Mo, Ta; creuzet din cuart	
CdS	1750	760	840	920	Creuzet din grafit sau cuart; IFE	Aderența la substrat este puternic influentată de temperatura acestuia

BCU IASI CENTRALA CARTE

C	3700	193 0	214 0	241 0	Creuzet din grafit; IFE	Se produc scânteieri la sursă
Ce	804	124 6	142 0	165 0	Spirală din W; creuzet din Al_2O_3, C; IFE	
CeO_2	2600	189 0	200 0	231 0	Tăviță din W; IFE	Important controlul ratei depunerii; atacă materialul sursei
Cr	1890	111 0	125 0	143 0	Cosulet din W	Poate să sublimeze
Ni-Cr	1350	112 0	126 0	149 0	Spirală din W, Ta; tăviță din Ta, W, Mo; creuzet din Al_2O_3; IFE	Depuneri lucioase în cazul încălzirii prin efect Joule a sursei
Co	1495	120 0	134 0	153 0	Spirală din Nb; creuzet din Al_2O_3, BeO; IFE	
Nb	2500	203 0	226 0	255 0	Spirală sau tăviță din W; IFE	Pentru depuneri supraconductoare este necesar un control riguros al ratei depunerii
Cu	1083	109 5	111 0	123 0	Spirală din Pt sau Pt-Ir, Mo, Ta; tăviță din Mo, Ta; creuzet din Al_2O_3; IFE	
Ga	30	892	101 5	118 0	Cosulet din cuart; creuzet din Al_2O_3, BeO	
GaP	1350				Cosulet sau tăviță din Ta, W; IFE	Important controlul ratei depunerii
GaAs					Depunere din două evaporatoare cu Ga și respectiv As	Compusul se descompune usor
Ge	959	108 5	112 0	121 0	Cosulet din Ta, W, Mo; creuzet din Al_2O_3, C; IFE	Atacă Ta și Mo
GeO_2	1115				Cosulet din Ta, Mo, W; IFE	Rata depunerii să fie mică, pentru a evita apariția de pori în strat
Au	1063	108 0	122 0	140 5	Spirală din W, Mo; creuzet din Al_2O_3; IFE	Reacționea ză cu Ta

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

In	157	760	870	101 5	Cosulet din W, Fe; tăviță din W, Mo	Atacă W
InAs	940				Depunere din două evaporatoa re cu metale corespunză toare	Compusul se descompune usor
InSb					Depunere din două evaporatoare cu metale corespunzătoare	Compusul recristalizează dacă depunerea are loc pe substrat încălzit la 900°C
InP					Cosulet din Ta, W	Depuneri bogate în P
Ir	2454	185 0	208 0	238 0	Creuzet din grafit: IFE	Poate să apară în depozit C din grafit
Fe	1535				Cosulet din W; creuzet Al_2O_3, BeO; IFE	Poate să atace W
Pb	328	615	700	770	Cosulet din Fe, Ni, cromel, Ta, creuzet din Al_2O_3; IFE	Toxic; idem ca la Nb
PbSn O	1115	670	780	905	Cosulet sau tăviță din Pt, Ir	
PbTe	917	780	910	105 0	Creuzet din Al_2O_3	Vapori toxici, depuneri bogate în Te
Li	186	500	580	680	Tăviță din otel; creuzet din cuart; IFE	Oxidul atacă creuzetul din cuart
LiF	870	875	102 0	118 0	Creuzet din cuart; IFE	Important controlul ratei depunerii în cazul straturilor necesare dispozitivelor optice
Mg	651	458	520	600	Cosulet din W, Fe, Ta, Mo; creuzet din C	Sublimă la o rată mare a depunerii
MgF_2		109 0	122 0	154 0	Cosulet din W, Ta; creuzet din C; IFE	Idem ca la LiF
Mn	1260	780	845	920	Cosulet din W, Ta, Mo; creuzet din Al_2O_3; IFE	Atacă materialul evaporatorului
Mo	2622	186 5	209 5	239 0	IFE	Foarte volatil, oxidează
Ni	1455	120 0	134 5	153 5	Spirala din W; creuzet din Al_2O_3, BeO; IFE	
Ni-Fe (permalloy)	1395	122 0	136 0	158 0	Creuzet din Al_2O_3; IFE	Continut mic în Ni al depunerilor. Să se utilizeze ca sursă un aliaj cu 84% Ni

CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

NiFe M (super-malloy)	1410				Depunere din două evaporatoare cu Ni-Fe și Mo	Ni-Fe se va depune din tăviță, iar Mo se va încălzi cu fascicul de electroni (IFE)
Pd	1550	111 5	126 5	146 5	Spirală din W; creuzet din Al_2O_3, BeO; IFE	Încălzirea sursei prin efect Joule duce la apariția de impurități în depozit
Pt	1774	156 5	176 5	202 0	Spirală din W; IFE	Aliază cu metalele
Rh	2149	155 0	174 5	198 0	IFE	
Se	234	190	240	270	Coșuleț din cromel sau creuzet din cuarț	Oxidul reacționea ză cu cuarțul, infoxicând incinta vidată
Si	1420	126 5	142 0	161 0	Bară din SiC; creuzet din BeO, C; IFE	Oxigenul înglobat în depozit duce la mic-sorarea mobilității purtătoril or de sarcină
SiO	Nu are tem-peratură de topire (se în-moaie)	870	990	125 0	Coșuleț sau tăviță din W, Ta, Mo	Idem ca la GeO_2
SiO_2	Idem ca la SiO				Creuzet din Cu ma-siv; IFE; încălzire cu fascicul laser	
Ag	961	847	958	110 5	Spirală sau coșuleț din Ta, Mo, Fe, Ni; tăviță din Mo	
NaCl	801	675	435	101 4	Tăviță din Ta, W, C	Depuneri higroscopice
NaF	980	945	108 0	120 0	Tăviță din Ta, W	Straturi solubile
Ta_2O_5	1470	155 0	178 0	192 0	Coșulet sau tăviță din Ta, W; încălzire cu fascicul laser	Straturi lucioase cu constantă dielectrică mare
Te	452	430	480	550	Coșuleț din W, Ta, Mo, Fe sau creuzet din cuarț	Vapori toxici
Tl	302	556	630	740	Coșuleț din Ni, Fe, Nb, tăviță din cuarț, Al_2O_3	Vapori foarte toxici
Sn	232	955	108 0	127 0	Spirală din Ta, Mo, cromel; tăviță din Al_2O_3; IFE	Atacă Ta și Mo

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SnO_2					Tăviță din W	Sublimează
Ti	1800	133 5	150 0	171 5	Spirala sau coșuleț din W, Ta; creuzet din grafit; IFE	Adsoarbe gaze, reacționează cu W
WO_3	1473	112 0	129 0	146 0	Coșuleț din W; tăviță din W, Ta	Se obțin straturi luciose semiconductoare
W_2C	2860				Tăviță din grafit; IFE	Straturi slab conductoare
U	1132	143 5	160 0	185 5	Coșuleț din W, Mo; IFE	Straturi ușor oxidabile
V	1710	143 5	160 5	182 0	Coșuleț din W, Mo; IFE	Reacționează ușor cu W, mai puternic cu Mo
Zn	419	296	350	420	Coșuleț din W, Ta, Mo; tăviță din Al_2O_3, Fe, Co	
ZnS	1900	950	108 5	126 5	Coșuleț sau tăviță din Ta, Mo	Aderiunea la suport a stratului depinde puternic de temperatura lui
Zr	1857	175 0	197 5	226 0	Coșuleț din W; IFE	Straturi ușor oxidabile

IFE – încălzire cu fasciculul de electroni

BIBLIOGRAFIE

1. KJEONJIAN, E., *Microelectronics*, McGraw-Hill, New York, 1963
2. SPÎNULESCU, I., *Fizica tranzistorilor și principiile microminiaturizării*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973
3. HOLLAND, L., ed., *Thin Film Microelectronics*, Chapman and Hall, London, 1965
4. WAITS, R.K., Proc IEEE, 59(1971)1425
5. GRASSERBAUER, M., WERNER, H.W., eds., *Analysis of Microelectronic Material and Devices*, Wiley, New York, 1991
6. MARSHALL, S.L., ed., *Microelectronic Technology*, Technical Publishers, Cambridge, Mass., 1967
7. REISSING, TH.C., Proc IEEE, 59(1971)1448
8. COLE-HAMILTON, D.J., ed., *Advanced Materials for Optics and Electronics*, Wiley, New York, 1993
9. LOVINE, J.M., Semiconduct. Prods, 7(1964)17
10. ANDERSON, I.C., Thin Solids Films, 12(1972)1

POLITEHNICA UNIVERSITY LIBRARY

11. ZIJLISTRA, R.J., Physika, 28(1962)971

12. POLLACK, S.R., MORRIS, C.E., J. Appl. Phys., 35(1964)1503

13. AGAJANIAN, A.H., *Semiconducting Devices. A Bibliography of Fabrication Technology, Properties and Applications*, Plenum Press, New York, 1976

14. KORYTA, J., DVORAK, J., KAVAN, L., *Principles of Electrochemestry*, Wiley, New York, 1993

15. MADER, S., în *Epitaxial Growth*, Part A (Academic Press, New York, 1975) p.29

16. SPÎNULESCU, I., *Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora*, Ed. Științifică, București, 1975

17. SMITH, H.M., TURNER, A.F., Appl. Opt., 4(1965) 147

18. GROH, G., J. Appl. Phys., 39(1968) 5804

19. HASS, G., RAMSEY, J.B., Appl. Opt., 8(1969) 1115

20. WEHNER, G.K., ANDERSON, G.S., în *Handbook of Thin Films Technology*, eds., L. Maissel and R. Glang, articolul 3.1, McGraw-Hill, New York, 1970 (sau trad. în lb. rusă, pg. 352, vol.I, Moskva, 1977)

21. WEHNER, G.K., J. Appl. Phys., 26(1955)1056

22. PEASE, R.S., Nuovo Cimento, Suppl., 13, 1960

23. HAUSER, J.J., Solid State Comm., 19(1976)1049

24. BRENNER, A., *Electrodeposition of Alloys*, vol. I,2, Academic Press, New York, 1963

25. ONICIU, L., GRUNWALD, E., *Galvanotehnica*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980

26. CONWAY, B.E., BOCKRIS, J. O'M., Electrochem. Acta, 3(1960)340

27. FELDSTEIN, N., Solid State Technol., 16(1973)87

28. SULȚANU, N., Teză de doctorat, Universitatea "Al.I. Cuza" Iași, 1981

29. POWELL, C.F., OXLEY, J.H., BLOCHER, J.M., Jr., *Vapor Deposition*, Willey, New York, 1966

30. MOROSANU, C.E., *Depunerea chimică din vapori a straturilor subțiri*, Ed. Tehnică, București, 1981

31. LAWLESS, K.R., în *Physics of Thin Films*, eds. G. Haas and R.E. Thun, vol. 4 (Academic Press, New York, 1967) p. 191

32. NELSON, H., RCA Rev., 24(1963)603

33. CHANG, L.L., ESAKI, L., HOWARD, W.E., LUDEKE, R., J. Vac. Sci. Technol., 10(1973)11

34. MASSIER, J., *L'épitaxie par jets moléculaires*, Thése, Paris, 1982

35. WOODAL, J.M. et al., J. Electrochem. Soc. 116(1969)899

36. NELSON, N., R.C.A., 24(1963)603

37. MLAVSKY, A.J., WEINSTEIN, M.J., J. Appl. Phys., 34(1963)2885

38. GADEA, S., PETRESCU, M., PETRESCU, N., *Aliaje amorfe solidificate ultrarapid. Sticle metalice*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1988

39. TRUȘCULESCU, M., SERBAN, V.A., TRUSCULESCU, D., *Metale amorfe*, Ed. Tehnică, București, 1988

40. ENGLISH, C.A. et. al., *Materials Modelling*, IOP Publishing, London, 1992

41. GROVENOR, C.R.M., Microelectronics Materials, IOP Publishing, London, 1989

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

42. NEUGEBAUER, C.A., în *Physics of Thin Films* (trad. în lb. rusă), editori G. Haas și R.E. Thun, vol.2, pg.9, Moskva, 1971

43. HIRTH, J.P., POUND, G.M., *Evaporation and Condensation*, Pergamon Press, New York, 1963, p.41

44. VEHABLES, J.A., PRICE, G.L., în *Epitaxial Growth*, part B, ed. J.W. Nattheus (Academic Press, New York, 1975) p.381

45. WEST, J.M., *Electrodeposition and Corrosion Processes*, D. van Nostrand, London, 1965

46. TILLER, W.A., *The Science of Crystallization*, Cambridge University Press, 1991

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ELECTRONUL, PARTICULA ȘI UNDA. STĂRI ENERGETICE ALE ELECTRONULUI

CAPITOLUL 3

3.1 Introducere

Conductibilitatea electrică a corpurilor solide este asigurată aproape în exclusivitate de electroni. Conducția electronică este completată de conducția prin goluri sau ioni, dar care este indispensabil legată și de prezența electronilor.

Comportarea electronilor în raport cu structura corpului solid din care fac parte, precum și în funcție de acțiunea unor factori externi cum ar fi câmpuri electrice și magnetice, gradiente de temperatură, radiații electromagnetice sau penetrante (de energii mari), conduce la apariția unor efecte importante în corpul solid: efectul Hall, efectul magnetorezistiv, efectul De Haas-van Alphen, efectul fotoelectric etc.

Înțelegerea funcționării unor dispozitive cu corp solid presupune cunoașterea fenomenelor care au loc la contactul dintre două solide (metal-metal, metal-semiconductor, metal-izolator, semiconductor-izolator etc.), fenomene legate de proprietățile electronice ale corpurilor solide în contact.

Existența stării supraconductoare la temperaturi joase (sub 30 K) este indisolubil legată de existența perechii Cooper – pereche de electroni legați, care interacționează prin intermediul câmpului fononic.

Se știe că electronul generează un magnetism de spin și unul orbital. Primul este legat de momentul cinetic propriu (intrinsec), de spinul acestuia, cel de-al doilea de mișcarea orbitală în atom. Magnetismul corpului solid este dat tocmai de proprietățile magnetice ale electronilor.

Analiza diferențiată a fenomenelor ce au loc în corpul solid din punctul de vedere al electronicii corpului solid, presupune necesară, mai întâi, examinarea proprietăților generale ale electronului, ca particulă și undă, în spațiul liber, în câmpuri magnetice și electrice, pentru ca apoi să se analizezecomportarea în corpul solid.

3.2 Sarcina electrică elementară. Electronul

În 1874, G. J. Stoney propune a se numi **electron** cea mai mică cantitate de electricitate existentă în natură. În concordanță cu legile electrolizei stabilite de Faraday

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

în 1833, **electronul** ar reprezenta cantitatea de electricitate a cărei trecere printr-un electrolit conduce la depunerea unui mol din oricare substanță monovalentă.

Legile electrolizei au furnizat prima dovadă experimentală a faptului că sarcina electrică nu poate fi divizată la infinit. Din legile electrolizei rezultă că fiecare ion al unui metal de valență multiplă are o sarcină electrică ce este un multiplu al sarcinii electrice purtate de un ion al unui element monovalent.

Studiul trecerii electricității prin gaze a condus la descoperirea radiațiilor canal și a confirmat încă o dată caracterul discret al sarcinii electrice. Între anii 1894-1897, J.J. Thomson studiază devierea radiațiilor catodice de către câmpuri electrice și magnetice. Analiza rezultatelor s-a făcut plecând de la ipoteza că radiațiile catodice sunt de natură corpusculară. În 1897, J.J. Thomson avansează ipoteza că razele catodice sunt un fascicul de particule identice, de masă mult mai mică decât a ionilor monovalenți, care poartă aceeași sarcină electrică $q = -e$, numită sarcină elementară. Numele de electron a fost atribuit unor astfel de particule. Din măsurătorile efectuate, Thomson a dedus pentru prima dată sarcina specifică a electronului. Valoarea acceptată astăzi pentru acest raport este $\frac{q}{m} = \frac{e}{m} = 1,7588 \cdot 10^{11}\ C/kg$.

Măsurarea directă a sarcinii electronului a fost făcută de R.A. decât valoarea acceptată astăzi: $q = e = -1,602 \cdot 10^{-19}\ C$.

În accepțiunea mecanicii clasice, electronul poate fi imaginat ca o particulă de formă sferică, de rază foarte mică ($r_o \approx 10^{-5}\ m$) și care se supune legii de mișcare a lui Newton în spațiul liber:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}. \tag{3.1}$$

$\vec{F}$ este forța ce acționează asupra electronului într-un câmp electromagnetic:

$$\vec{F} = q(\vec{\xi} + \vec{v} \times \vec{B}), \tag{3.2}$$

cu $q = -\theta$ – intensitatea câmpului electric, $\vec{B}$ – intensitatea câmpului magnetic, $\vec{v}$ – viteza electronului și $\vec{p} = m\vec{v}$ – impulsul electronului. Expresia (3.1) se mai poate scrie:

$$\vec{F} = m\frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{v}\frac{dm}{dt}, \tag{3.3}$$

unde prin termenul al doilea se poate ține cont devariația relativistă a masei cu viteza: $m = m_o\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)$. În cele mai multe cazuri, $\frac{v}{c} \ll 1$ și $m = m_o$, masa de repaus. Relația (3.1) devine:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2x}{dt^2} = \dfrac{1}{m_o}F_x \\ \dfrac{d^2y}{dt^2} = \dfrac{1}{m_o}F_y \\ \dfrac{d^2z}{dt^2} = \dfrac{1}{m_o}F_z \end{cases} \qquad (3.4)$$

Rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale (3.4) permite să se deducă cu precizie poziția și impulsul electronului în orice moment, dacă se cunosc poziția și impulsul inițial. Prin urmare, traiectoria și impulsul electronului pot fi determinate simultan, cu aceeași precizie, în mecanica clasică. Această concluzie nu este valabilă pentru mișcarea electronului în atom sau în rețele de atomi (rețele cristaline).

3.3 Unde electronice. Viteză de fază, viteză de grup

Ca urmare a cercetărilor efectuate între 1901-1906, M. Planck și A. Einstein au atribuit undelor electromagnetice un caracter corpuscular (cuantă de lumină – foton). Prin analogie, Louis de Broglie (1923) a emis ipoteza că orice particulă în mișcare (electron, proton etc.) are și o comportare ondulatorie; lungimea de undă atașată electronilor este dată de relația:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \qquad (3.5)$$

unde h este constanta lui Planck, iar $|\vec{p}|$ impulsul electronului. Această ipoteză a fost ulterior verificată experimental, pentru prima dată în cazul electronilor, de Davisson și Germer (1927).

Având în vedere comportarea ondulatorie a electronului, rezultă că fiecărui electron i se poate atribui o undă electronică caracterizată, din punct de vedere matematic, de o funcție de undă.

Unui electron de energie E i se poate atașa o undă electronică, descrisă de o funcție de undă de forma:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\, e^{-i\omega t}, \qquad (3.6)$$

unde ω reprezintă pulsația undei, iar $\psi(\vec{r})$ amplitudinea complexă a undei. Energia electronului se poate scrie ca:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E = \hbar\omega. \tag{3.7}$$

Funcția de undă $\Psi(\vec{r}, t)$ este determinată dacă se cunoaște funcția de undă spațială $\psi(\vec{r})$ și energia electronului, E. Pentru determinarea valorilor funcției de undă $\psi(\vec{r})$ se utilizează ecuația lui Schrödinger care, în mecanica cuantică, joacă același rol ca și ecuația de mișcare a lui Newton (3.1) în mecanica clasică. Pentru cazul stărilor staționare (de echilibru) ale electronului, ecuația lui Schrödinger este de forma:

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) \frac{2m}{\hbar} [E - V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0, \tag{3.8}$$

unde $V(\vec{r})$ reprezintă energia potențială a electronului.

Ecuația (3.8) admite soluții numai pentru anumite valori ale energiei electronului. Cu alte cuvinte, într-un sistem fizic dat, energia electronului poate avea numai anumite valori, ce formează un spectru discret.

Cunoașterea funcției de undă $\psi(\vec{r})$ ca soluție a ecuației lui Schrödinger, înseamnă caracterizarea stării electronului. Spre deosebire de mecanica clasică, în mecanica cuantică se demonstrează valabilitatea principiului de nedeterminare al lui Heisenberg: nu se pot determina simultan, cu aceeași precizie, coordonatele și impulsul unei particule, adică:

$$\Delta\vec{r} \cdot \Delta\vec{p} \geq \hbar. \tag{3.9}$$

În aceste condiții, cunoscând impulsul $\vec{p}$; despre poziția particulei se poate spune că se află într-un volum dV egal cu imprecizia în determinarea coordonatelor. Probabilitatea ca particula să se găsească în volumul dV este egală cu $|\psi(\vec{r})|^2 dV$, unde $|\psi|^2 = (\psi\psi)^*$, cu ψ^* funcția de undă conjugată (antisimetrică). Probabilitatea ca electronul să se afle cu certitudine undeva în spațiu, impune ca:

$$\int_V |\psi(\vec{r})|^2 dV = 1. \tag{3.10}$$

Tipul cel mai simplu de undă electronică este unda plană monocromatică

$$\psi_o(\vec{k};\vec{r},t) = C_o(\vec{k})\, e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \tag{3.11}$$

cu lungimea de undă $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$, ce se propagă cu viteză constantă în direcția vectorului de undă $\vec{k}$. Funcția ψ_o este o soluție a ecuației Schrödinger temporale:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\hbar\partial}{i\partial t}\Psi_o(\vec{r},t) - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_o(\vec{r},t) = 0. \qquad (3.12)$$

Viteza de propagare a undei este viteza de propagare a unor plane de fază identice și se numește viteză de fază:

$$\vec{v}_f = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{\omega}}{|\vec{k}|}. \qquad (3.13)$$

Pulsația ω este independentă de direcția vectorului $\vec{k}$, dar poate depinde de $|\vec{k}|$. Fiecărei valori ω îi corespunde o valoare bine precizată a energiei E (3.7). Prin urmare, asociem unda (3.11) cu o mișcare rectilinie și uniformă de energie E, dirijată paralel cu vectorul $\vec{k}$.

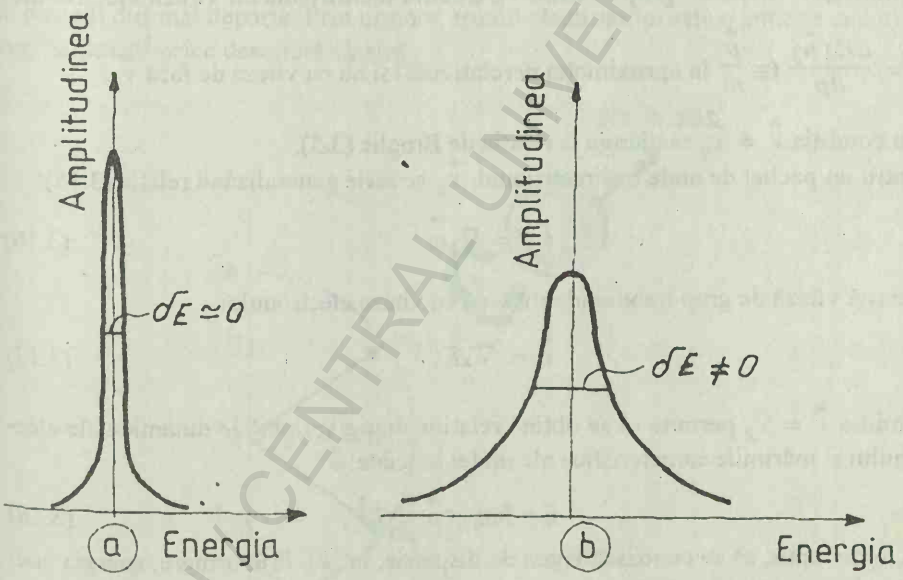


Fig. 3.1

Dependenta amplitudine-energie pentru: a) o undă electronică "pură"; b) un pachet de unde electronice

Pentru a face o corelare între vectorul de undă $\vec{k}$ și impulsul electronului $\vec{p}$, conform aproximației clasice, trebuie să asociem electronului o undă de întindere redusă. Unda de forma (3.11) nu satisface această cerință. Condiția este satisfăcută dacă se pleacă de la ideea că orice undă poate fi considerată ca o suprapunere de unde plane monocromatice, care au vectori de undă apropiați. Se formează astfel un pachet de unde sau un grup de unde:

UAIC IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\psi(\vec{r}, t) = \int C_o(\vec{k})\, e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}\, d\vec{k}. \qquad (3.14)$$

Excitațiile elementare sunt pachete de unde. Deosebirea esențială între o undă "pură" și un pachet de unde iese bine în evidență dacă se reprezintă grafic dependența amplitudine-energie: pentru o undă "pură", fig. 3.1 a și pentru un pachet de unde, fig. 3.1 b. Reprezentarea spectrală a pachetului de unde este caracterizată printr-o lărgime spectrală δE finită, în timp ce pentru o undă "pură", $\delta E \equiv 0$.

Un pachet de unde se caracterizează printr-o mișcare uniformă, a cărui viteză

$$\vec{v}_g = \frac{d\vec{\omega}}{d\vec{k}} \qquad (3.15)$$

se numește viteză de grup. Viteza $\vec{v}_g$ trebuie identificată cu viteza electronului

$\vec{v} = \dfrac{dE(\vec{p})}{d\vec{p}}$ ($\equiv \dfrac{\vec{p}}{m}$ în aproximația nerelativistă) și nu cu viteza de fază $\vec{v}_f$.

Din condiția $\vec{v} = \vec{v}_g$ se ajunge la relația de Broglie (3.5).

Pentru un pachet de unde tridimensional, $\vec{v}_g$ se scrie generalizând relația (3.15):

$$\vec{v}_g = \nabla_{\vec{k}} \vec{\omega}. \qquad (3.16)$$

Această viteză de grup trebuie identificată cu viteza electronului:

$$\vec{v} = \nabla_{\vec{p}} E. \qquad (3.17)$$

Condiția $\vec{v} = \vec{v}_g$ permite să se obțină relațiile dintre variabilele dinamice ale electronului și mărimile caracteristice ale undei asociate:

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \qquad (3.18)$$

sau, altfel spus, să se cunoască legea de dispersie, $\omega(\vec{k})$. Prin urmare, energia unei unde electronice, E_ω, de frecvență ω, este egală cu un număr întreg de cuante de energie $\hbar\omega$, adică $E_\omega = n\hbar\omega$, unde $n = 1, 2, 3...$

3.4 Spinul electronului

În 1925, Goudsmit și Uhlenbeck formulează ipoteza că electronul are și un moment cinetic propriu (intrinsec), altul decât momentul cinetic orbital. Din punct de vedere clasic, momentul cinetic intrinsec este atribuit electronului ce se rotește în

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

jurul propriei axe și de aici denumirea de spin electronic (în engleză, *to spin* = *a se roti*).

Deseori se utilizează noțiunea de spin când se face referire la momentul cinetic de spin; de exemplu, se utilizează frecvent exprimarea "electronul are spinul 1/2". Momentul cinetic de spin al electronului nu se modifică niciodată. Această noțiune vine în contradicție cu legile fizicii clasice, conform cărora o sarcină în mișcare de rotație ar trebui să se deplaseze pe o traiectorie circulară de rază din ce în ce mai mică, în prezența unui câmp magnetic, din cauza tensiunii de inducție electromagnetică Faraday ce însoțește modificarea continuă a câmpului magnetic total. În plus, dacă electronul este privit ca o mică sferă încărcată electric, în mișcare de rotație, supus legilor fizicii clasice, atunci o porțiune de lângă suprafață ar trebui să se rotească cu viteză mai mare ca viteza luminii. Din acest motiv, raționamentul clasic nu poate fi dus mai departe. Prin urmare, spinul electronului este o entitate cuantică care "sfidează" orice descriere clasică.

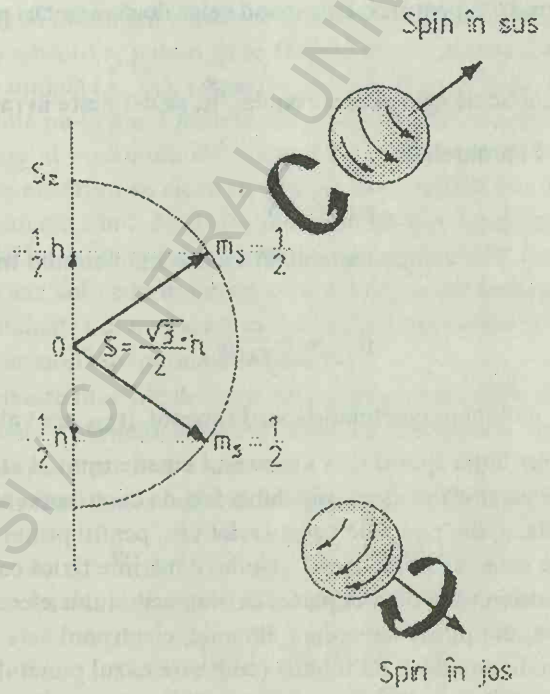


Fig. 3.2

Cuantificarea momentului cinetic de spin al electronului. Există două orientări permise ale vectorului S pentru o particulă de spin ½, așa cum este electronul.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În 1929, Dirac rezolvă ecuația undei relativiste a electronului într-un potențial, utilizând formularea relativistă a energiei totale. Această teorie confirmă natura fundamentală a spinului electronic. În plus, teoria arată că spinul electronului poate fi descris de un singur număr cuantic s, a cărui valoare poate fi numai ½. Mărimea momentului cinetic de spin $\vec{S}$ pentru electron este dată de expresia

$$S = |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar. \quad (3.19)$$

Ca și momentul cinetic orbital, momentul cineticde spin este cuantificat în spațiu, așa cum este reprezentat grafic în fig. 3.2.

Momentul cinetic de spin poate avea două orientări, indicate prin numărul cuantic magnetic, $m_s = \pm ½$. Componenta după axa verticală z a momentului cinetic de spin este dată de relația:

$$S_z = m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar. \quad (3.20)$$

Cele două valori $\pm\hbar/2$ pentru S_z corespund celor două orientări posibile ale lui $\vec{S}$ arătate în fig. 3.2.

Momentul magnetic de spin al electronului, $\vec{\mu}$, se definește în raport cu momentul cinetic de spin $\vec{S}$, prin relația

$$\vec{\mu}_s = \frac{e}{m}\vec{S}. \quad (3.21)$$

Deoarece $S_z = \pm 1/2\hbar$, componenta după axa z a momentului magnetic de spin poate avea valorile

$$\mu_{sz} = \pm\frac{e}{2m}\hbar. \quad (3.22)$$

Cantitatea $\frac{e\hbar}{2m}$, numită magnetonul Bohr-Procopiu, μ_{BP}, are valoarea numerică $9{,}27\cdot10^{-34}$ J/T. Contribuția spinului la momentul cinetic total al electronului aflat într-o anumită stare cuantică în atom este dublă față de contribuția mișcării orbitale. Factorul 2 este explicat, din punct de vedere relativist, pentru prima dată de Dirac.

Prin noțiunea de spin i se atribuie electronului o mărime fizică caracteristică, așa cum sunt masa și sarcina. Pe de altă parte, existența spinului electronic are drept consecință faptul că, din punct de vedere dinamic, electronul este caracterizat nu numai prin vectorii de poziție și de impuls (cum este cazul punctului material din mecanica clasică), ci și prin vectorul axial al spinului.

Spinul este o proprietate ce individualizează electronul în raport cu alte particule și determină comportarea specifică acestuia într-un ansamblu (colectiv) de parti-

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cule. Efectul spinului asupra comportării electronilor dintr-un sistem nu poate fi redus la niște forțe de interacțiune dintre aceștia și, prin urmare, nu există analog al spinului în mecanica clasică.

3.5 Sisteme de electroni. Principiul indiscernabilității particulelor identice

Să considerăm un sistem care conține un număr oarecare de electroni și care, la un moment dat, se găsește într-o anumită stare care evoluează în timp. Deoarece particulele sunt identice (au aceeași masă, sarcină, spin), dacă se efectuează o permutare a particulelor aflate în starea inițială, evoluția în timp a sistemului este exact aceeași.

Fie doi electroni caracterizați prin mărimile $(\vec{r}_1,\vec{v}_1)$ și, respectiv, $(\vec{r}_2,\vec{v}_2)$, poziția și viteza inițială ale primului, respectiv ale celui de-al doilea electron. Să analizăm punctul de vedere al mecanicii clasice. Urmând mișcarea fiecărui electron de-a lungul traiectoriei respective, putem ști în fiecare moment care dintre acestia a avut poziția și viteza inițială $(\vec{r}_1,\vec{v}_1)$, respectiv $(\vec{r}_2,\vec{v}_2)$. Prin urmare, deși sunt identice, cele două particule nu-și pierd individualitatea în cursul evoluției sistemului. Din punctul de vedere al mecanicii cuantice situația este cu totul diferită. Să presupunem că cei doi electroni se ciocnesc elastic, unul sosind din dreapta, iar celălalt din stânga. Fie situația când, după ciocnire, unul se deplasează în sus, iar celălalt în jos. Nu există nici un mijloc pentru a stabili dacă cel care se îndreaptă în sus este cel venit din stânga sau cel venit din dreapta. Într-un anumit sens, particulele identice își pierd individualitatea în mecanica cuantică. Această constatare constituie tocmai principiul indiscernabilității particulelor identice.

În ceea ce privește funcțiile de stare, identitatea particulelor are drept consecință faptul că permutările particulelor nu schimbă starea sistemului, funcțiile de stare fiind diferite doar printr-un factor constant.

Să considerăm funcția de undă a sistemului de doi electroni,

$$\psi = (\vec{r}_1,s_1;\vec{r}_2,s_2) = \psi(1,2). \tag{3.23}$$

Conform principiului indiscernabilității particulelor, expresia:

$$|\psi(1,2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{3.24}$$

reprezintă probabilitatea de a găsi un electron într-un element de volum $d\vec{r}_1$ și un altul în elementul de volum $d\vec{r}_2$, fără a putea preciza care dintre aceștia, electronul 1 sau electronul 2.

Prin urmare:

$$|\psi(1,2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = |\psi(2,1)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \qquad (3.25)$$

Relația (3.25) este satisfăcută pentru două tipuri de funcții de undă: a) funcții de undă simetrice, care nu schimbă de semn și pentru care $\psi_s(1,2) = \psi_s(2,1)$; b) funcții de undă antisimetrice, care schimbă de semn și pentru care $\psi_a(1,2) = -\psi_a(2,1)$.

Se pot generaliza aceste noțiuni pentru un număr oarecare de particule.

Funcțiile de stare ψ ale unui sistem de particule identice nu pot fi decât, fie numai simetrice (pentru bosoni), fie numai antisimetrice (pentru fermioni). În plus, experiența arată valabilitatea următoarei proprietăți, numită relația spin-statistică: particulele cu spin întreg (inclusiv zero) sunt bosoni și se mai numesc particule asociate sau cvasiparticule, cum ar fi fotonii, fononii, magnonii, mezonii π; particulele cu spin semiîntreg sunt fermioni, cum sunt electronii, protonii, neutronii, neutrino.

3.6 Principiul de excluziune Pauli și tabelul periodic al elementelor

Având în vedere că electronii sunt fermioni, rezultă valabilitatea principiului de excluziune al lui Pauli: fiecare stare cuantică poate fi ocupată numai de doi electroni cu spini antiparaleli.

Valabilitatea principiului de excluziune Pauli explică marea varietate a structurilor atomice. Dacă principiul de excluziune nu ar fi adevărat, fiecare electron ar tinde să se situeze în cea mai de jos stare energetică în atom și comportarea chimică a elementelor ar fi considerabil modificată. Acest lucru nu se întâmplă în realitate. Elementele chimice prezintă o structură electronică complexă a atomilor constituenți, constând dintr-o succesiune de niveluri energetice ocupate, electronii de pe nivelurile exterioare fiind primii răspunzători de proprietățile chimice ale elementului.

Ca regulă generală, ordinea completării cu electroni a subnivelurilor energetice (subpăturilor electronice) într-un atom este următoarea. Când un subnivel (subpătură) este completat, următorul electron trece pe un subnivel de energie mai joasă. Aceasta presupune că, dacă atomul nu se află în cea mai de jos stare energetică caracteristică (starea energetică fundamentală), el va emite (radia) energie până când va ajunge în această stare.

După cum se știe, un orbital reprezintă starea unui electron caracterizată prin numerele cuantice n, l și m_l. Conform principiului de excluziune Pauli, pot exista numai doi electroni cu spin opus ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) pe un orbital oarecare. Deoarece

fiecare orbital poate fi ocupat numai de doi electroni, numărul electronilor care pot ocupa diverse niveluri energetice este, de asemenea, limitat.

Tabelul 3.1 indică numărul stărilor cuantice permise pentru un atom cu numărul cuantic n cel mult egal cu 3.

Tabelul 3.1 Numerele cuantice permise pentru un atom cu $n = 3$

n	1	2			
l	0	0	1		
m_l	0	0	1	0	-1
m_s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

3								
0	1			2				
0	1	0	-1	2	1	0	-1	-2
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Nivelul energetic n=1 poate fi ocupat numai de doi electroni, deoarece este permisă existența unui singur orbital cu m_l=0. Pentru nivelul n=2, există două subniveluri, cu l=0 și l=1. Subnivelul l=0 permite numai doi electroni, deoarece m_l=0. Subnivelul l=1 are trei orbitali, corespunzători la m_l=1, 0 și -1. Deoarece fiecare orbital permite ocuparea cu doi electroni, subnivelul l=1 poate fi ocupat de șase electroni. În fine, n=3 are trei subniveluri și nouă orbitali, ceea ce înseamnă că poate fi ocupat de cel mult 18 electroni. Prin urmare, fiecare nivel energetic n poate fi ocupat de cel mult $2n^2$ electroni.

Principiul de excluziune Pauli poate fi verificat studiind aranjamentul electronic în atomii câtorva elemente ușoare.

Hidrogenul are un singur electron care, în starefundamentală, poate fi caracterizat de două seturi de numere cuantice: 1, 0, 0, ½ sau 1, 0, 0, -½. Configurația electronică a acestui atom este deseori semnificată prin notația $1s^1$. Notația 1s semnifică faptul că ne referim la o stare pentru care n=1 și l=0, iar exponentul lui s semnifică faptul că acest nivel este ocupat de un electron.

Heliul neutru are doi electroni. În starea fundamentală, numerele cuantice pentru acești doi electroni sunt 1, 0, 0, ½ și 1, 0, 0, -½. Nu există alte combinații posibile ale numerelor cuantice pentru acest nivel și se spune că nivelul K este complet ocupat. Configurația electronică a heliului se desemnează prin notația $1s^2$.

Litiul neutru are trei electroni. În starea fundamentală, doi din aceștia se găsesc pe subnivelul 1*s* și al treilea pe subnivelul 2*s*, deoarece acest subnivel este ceva mai jos din punct de vedere energetic decât subnivelul 2*p* (fig. 3.3).

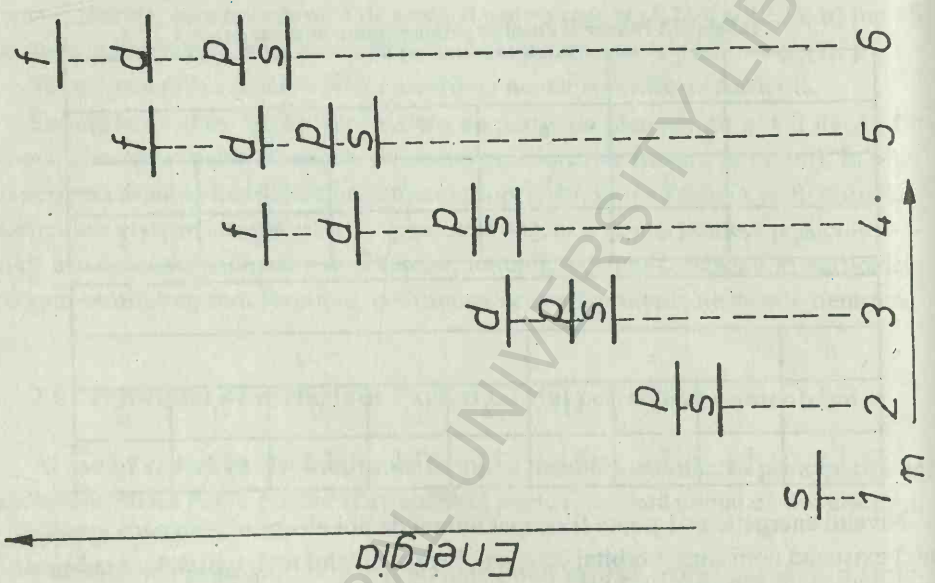


Fig. 3.3

Modul de dispunere a[illegible] energetice pentru electroni într-un atom. Corespunzător diferitelor stări cuantice *n* și *l*.

Prin urmare, configurația electronică a litiului este $1s^2 2s^1$.

Configurațiile electronice ale câtorva elemente succesive sunt date în fig. 3.4. Trebuie specificat că, pentru beriliu, cu patru electroni, configurația electronică este $1s^2 2s^2$, iar pentru bor $1s^2 2s^2 2p^1$. Electronul 2*p* în bor poate fi descris de șase seturi de numere cuantice, fiecare set corespunzând stărilor de aceeași energie.

Carbonul are șase electroni și se pune problema cum să fie repartizați cei doi electroni 2*p*: să fie repartizați pe același orbital, având spinii antiparaleli (↑ ↓), sau să ocupe orbitali diferiți și spinii vor fi neîmperecheați (↑ ↓). Datele experimentale arată că cea mai stabilă configurație (adică aceea în care este preferată o anumită stare energetică) este cea de a doua, când spinii sunt neîmperecheați. Prin urmare, cei doi electroni 2*p* din carbon au spini neîmperecheați (fig. 3.4). Regula generală care guvernează aceste situații, numită regula lui Hund, indică faptul că, într-un

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atom cu orbitali de energie egală, ordinea în care acestia se completează cu electroni este aceea în care un număr maxim de electroni vor avea spini neîmperecheați. Câteva excepții de la această regulă se întâlnesc la acele elemente care au subniveluri aproape complete sau pe jumătate complete. O descriere mai exhaustivă a configurației electronice a elementelor poate fi găsită în cele mai multe tratate de chimie generală.

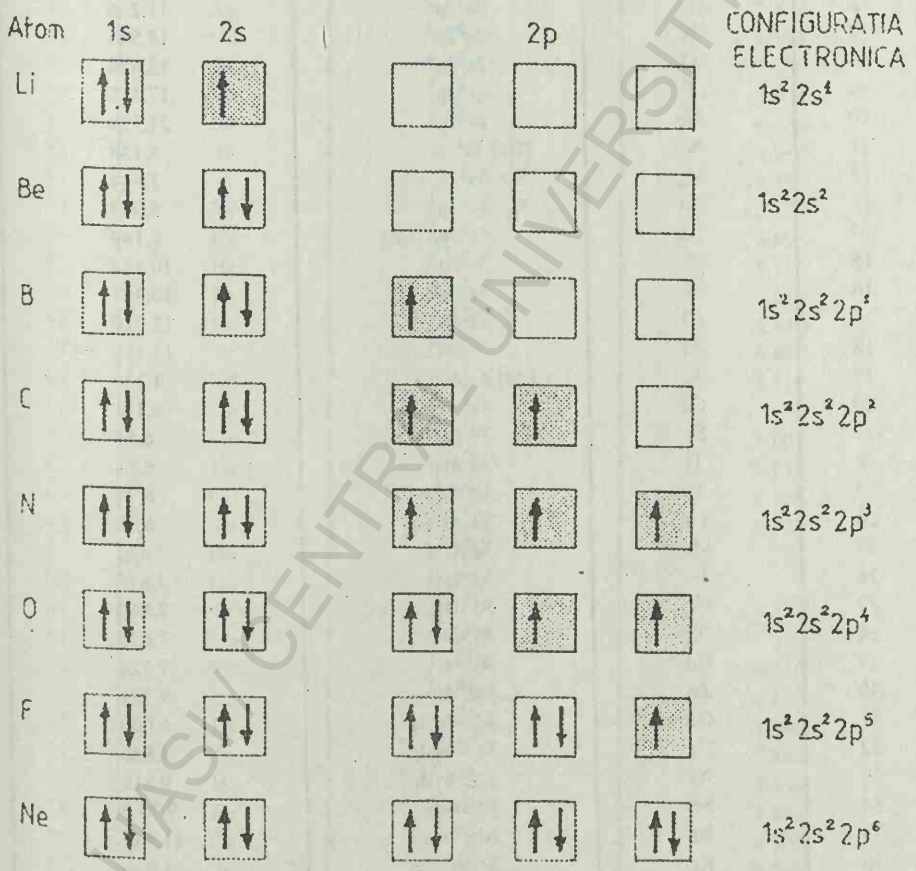


Fig. 3.4

Modul de ocupare a stărilor electronice, cu respectarea principiului de excluziune Pauli si a regulii lui Hund, pentru câteva elemente succesive din tabelul periodic. Se indică, de asemenea, configurația electronică corespunzătoare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 3.2 Configurația electronică și energia de ionizare ale unor elemente din tabelul periodic

Z	Simbol	Configurația electronică	Energia de ionizare (eV)
1	H	$1s^1$	13,595
2	He	$1s^2$	24,581
3	Li	[He] $2s^1$	5,390
4	Be	$2s^2$	9,320
5	B	$2s^2 2p^1$	8,296
6	C	$2s^2 2p^2$	11,256
7	N	$2s^2 2p^3$	14,545
8	O	$2s^2 2p^4$	13,614
9	F	$2s^2 2p^5$	17,418
10	Ne	$2s^2 2p^6$	21,559
11	Na	[Ne] $3s^1$	5,138
12	Mg	$3s^2$	7,644
13	Al	$3s^2 3p^1$	5,984
14	Si	$3s^2 3p^2$	8,149
15	P	$3s^2 3p^3$	10,484
16	S	$3s^2 3p^4$	10,357
17	Cl	$3s^2 3p^5$	13,010
18	Ar	$3s^2 3p^6$	15,755
19	K	[Ar] $4s^1$	4,339
20	Ca	$4s^2$	6,111
21	Sc	$3d^1 4s^2$	6,54
22	Ti	$3d^2 4s^2$	6,83
23	V	$3d^3 4s^2$	6,74
24	Cr	$3d^5 4s^1$	6,76
25	Mn	$3d^5 4s^2$	7,432
26	Fe	$3d^6 4s^2$	7,870
27	Co	$3d^7 4s^2$	7,860
28	Ni	$3d^8 4s^2$	7,633
29	Cu	$3d^{10} 4s^1$	7,724
30	Zn	$3d^{10} 4s^2$	9,391
31	Ga	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	6,000
32	Ge	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	7,880
33	As	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	9,810
34	Se	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	9,75 0
35	Br	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	11,840
36	Kr	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	13,996
37	Rb	[Kr] $5s^1$	4,176
38	Sr	$5s^2$	5,692
39	Y	$4d^1 5s^2$	6,377
40	Zr	$4d^2 5s^2$	

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Z	Simbol	Configurația electronică	Energia de ionizare (eV)
41	Nb	$4d^4 5s^1$	6,881
42	Mo	$4d^5 5s^1$	7,100
43	Tc	$4d^5 5s^2$	7,228
44	Ru	$4d^7 5s^1$	7,365
45	Rh	$4d^8 5s^1$	7,461
46	Pd	$4d^{10}$	8,330
47	Ag	$4d^{10} 5s^1$	7,574
48	Cd	$4d^{10} 5s^2$	8,991
49	In	$5p^1$	
50	Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	7,342
51	Sb	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	8,639
52	Te	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	9,010
53	I	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	10,454
54	Xe	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	12,127
55	Cs	[Xe] $6s^1$	3,893
56	Ba	$6s^2$	5,210
57	La	$5d^1 6s^2$	5,610
58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	6,540
59	Pr	$4f^3 6s^2$	5,480
60	Nd	$4f^4 6s^2$	5,510
61	Pm	$4f^5 6s^2$	
62	Sm	$4f^6 6s^2$	5,600
63	Eu	$4f^7 6s^2$	5,670
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	6,160
65	Tb	$4f^9 6s^2$	6,740
66	Dy	$4f^{10} 6s^2$	
67	Ho	$4f^{11} 6s^2$	
68	Er	$4f^{12} 6s^2$	
69	Tm	$4f^{13} 6s^2$	
70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	6,220
71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	6,150
72	Hf	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	7,000
73	Ta	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	7,880
74	W	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	7,980
75	Re	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	7,870
76	Os	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	8,700
77	Ir	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	9,200
78	Pt	$4f^{14} 5d^8 6s^2$	8,880
79	Au	[Xe, $4f^{14} 5d^{10}$] $6s^1$	9,220
80	Hg	$6s^2$	10,434
81	Tl	$6s^2 6p^1$	6,106

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Z	Simbol	Configurația electronică	Energia de ionizare (eV)
82	Pb	$6s^26p^2$	7,415
83	Bi	$6s^26p^3$	7,287
84	Po	$6s^26p^4$	8,430
85	At	$6s^26p^5$	
86	Rn	$6s^26p^6$	10,745
87	Fr	[Rn] $7s^1$	
88	Ra	$7s^2$	5,277
89	Ac	$6d^17s^2$	6,900
90	Th	$6d^27s^2$	
91	Pa	$5f^26d^17s^2$	
92	U	$5f^36d^17s^2$	4,000
93	Np	$5f^46d^17s^2$	
94	Pu	$5f^67s^2$	
95	Am	$5f^77s^2$	
96	Cm	$5f^76d^17s^2$	
97	Bk	$5f^86d^17s^2$	
98	Cf	$5f^{10}7s^2$	
99	Es	$5f^{11}7s^2$	
100	Fm	$5f^{12}7s^2$	
101	Mv	$5f^{13}7s^2$	
102	No	$5f^{14}7s^2$	
103	Lw	$5f^{14}6d^17s^2$	
104	Ku	$5f^{14}6d^27s^2$	

Observație: notația în paranteze este utilizată în scopul prescurtării scrierii unor configurații electronice: astfel, [He] reprezintă $1s^2$, [Ne] reprezintă $1s^22s^22p^6$, [Ar] reprezintă $1s^22s^22p^63s^23p^6$ și așa mai departe.

În tabelul 3.2 se dă configurația electronică și energia de ionizare ale celor mai multe dintre elementele tabelului periodic. Primul care a găsit o ordine privitoare la elementele chimice a fost chimistul rus D. Mendeleev (1871). El a aranjat elementele într-un tabel, în funcție de greutatea lor atomică și similitudinea proprietăților chimice. Tabelul elementelor propus de Mendeleev conținea multe spații libere corespunzătoare elementelor care încă nu fuseseră descoperite. Cu toate acestea, Mendeleev a fost capabil să prevadă cu aproximație proprietățile lor chimice.

Elementele din tabelul periodic Mendeleev sunt aranjate astfel încât toate elementele dintr-o coloană verticală au proprietăți chimice similare. De exemplu, să considerăm elementele din ultima coloană: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Caracteristica de bază a acestor elemente este aceea că nu reacționează cu alți atomi sau molecule și de aceea se numesc gaze inerte sau gaze nobile. Putem înțelege parțial această comportare, dacă se are în vedere configurația electronică a acestor elemente (tabelul 3.2).

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.7 Tipuri de mișcări ale electronului

În cele ce urmează vom considera cazul mișcării electronului după o singură direcție (cazul unidimensional). Acest model simplificat de mișcare permite, totuși, punerea în evidență a unor proprietăți care pot fi regăsite în situații mai complexe.

3.7.1 *Mișcarea electronului liber. Spectrul energetic continuu*

Vom considera cazul când asupra electronului nu acționează nici o forță. În aceste condiții, în întreg spațiul de mișcare, energia potențială a electronului este constantă și poate fi considerată nulă ($V=0$). Ecuația Schrödinger pentru stările staționare va fi:

$$\nabla^2\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi(\vec{r}) = 0 \qquad (3.26)$$

și admite soluții de forma:

$$\psi(\vec{r}) = Ce^{i\vec{k}\vec{r}}, \qquad (3.27)$$

astfel încât funcția de undă completă (spațio-temporală) va fi de forma:

$$\psi(\vec{k};\vec{r},t) = \psi(r)\,e^{-i\omega t} = Ce^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}, \qquad (3.28)$$

care este funcția unei unde plane simple. Soluția de forma (3.27) este admisă pentru ecuația Schrödinger (3.26) dacă este satisfăcută o relație de forma:

$$E = \frac{h^2}{2m} = k^2 \qquad (3.29)$$

Această condiție presupune că unda asociată unui electron total liber este o undă plană monocromatică, numită și undă de Broglie, care există și se propagă în tot spa-

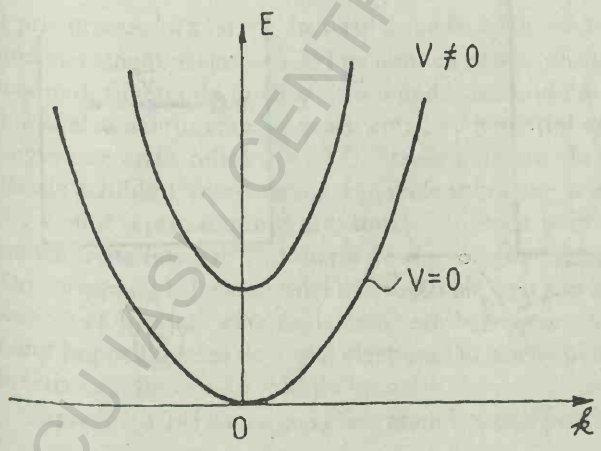


Fig. 3.5
Diagrama spectrului energetic continuu, $E=f(k)$, pentru electronul total liber

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

țiul. Deoarece masa este presupusă constantă, reprezentarea grafică a funcției $E = f(k)$ va fi o parabolă cu vârful în origine pentru $V=0$ (fig. 3.5).

Relația (3.29) este valabilă și în cazul în care mișcarea electronului este descrisă de un pachet de unde de Broglie, cu viteza de grup $\vec{v}_g$.

Energia electronului total liber poate lua orice valoare, deoarece $\vec{k}$ poate lua orice valoare, deci există un spectru continuu de niveluri energetice permise, începând de la zero până la energiile cele mai mari.

3.7.2 *Mișcarea electronului în cutia de potențial. Stări energetice discrete*

Să presupunem că electronul se mișcă într-un câmp de potențial de forma (fig. 3.6 a):

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x = \pm\dfrac{a}{2} \\ 0, & \left(-\dfrac{a}{2}\right) < x < \dfrac{a}{2} \end{cases} \qquad (3.30)$$

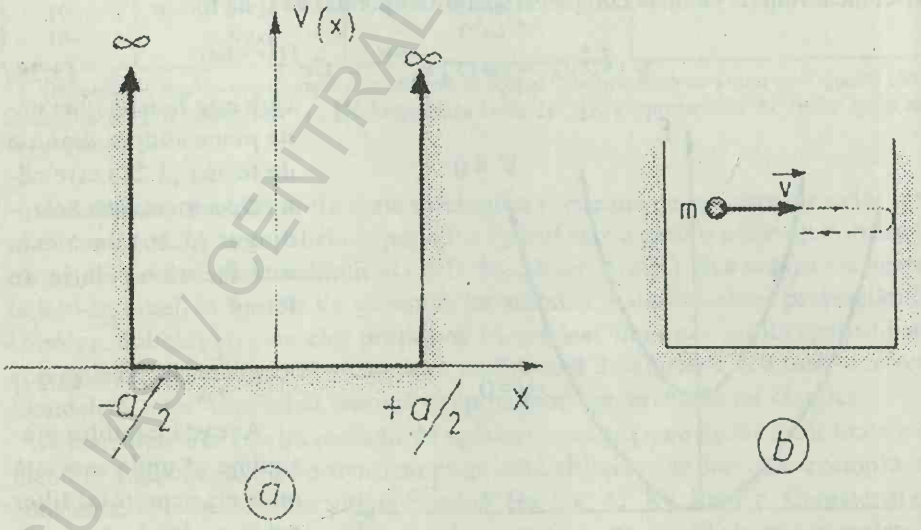


Fig. 3.6

(a) Diagrama unei cutii de potențial de lărgime a și cu pereți infinit de înalți; (b) Din punct de vedere clasic, electronul de masă m și viteză v este obligat să se miște între cei doi pereți "impenetrabili".

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Electronul se va mișca între doi pereți de potențialinfinit de înalți, fără a putea părăsi cutia de potențial. Din punct de vedere clasic, impulsul $\vec{p} = m\vec{v}$ și energia rămân constante; nu se impune nici o restricție cu privire la valorile posibile ale impulsului și energiei (fig. 3.6 b).

Ecuația Schrödinger pentru cazul considerat, unidimensional, se scrie:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) = 0, \tag{3.31}$$

unde E este energia totală a electronului. Deoarece energia potențială în interiorul cutiei (gropii) de potențial este nulă, E este chiar energia cinetică a electronului.

Ecuatia (3.31) admite o soluție de forma:

$$\psi(x) = C_1 \sin\sqrt{\varepsilon}\, x + C_2 \cos\sqrt{\varepsilon}\, x, \tag{3.32}$$

unde am notat $\varepsilon = \frac{2m}{\hbar^2}E$. Impunând condițiile la limită

$$\psi(x) = 0, x = \pm\frac{a}{2} \tag{3.33}$$

se deduce

$$E_n = n^2\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n = 1,2,3,\ldots \tag{3.34}$$

Expresia funcțiilor de undă va fi:

$$\psi_n(x) = C_1 \sin n\left(\frac{\pi}{a}\right)x \tag{3.35}$$

și, prin urmare, $n(\pi/a) = k$, factorul de undă, echivalentul vectorului de undă în cazul unidimensional. Relația (3.35) ne arată că pentru electronul confinat într-o cutie de potențial, funcția de undă ψ este o undă sinusoidală. Lungimile de undă permise sunt acelea pentru care lărgimea cutiei de potențial este un număr întreg de semilungimi de undă, adică $a = n\lambda/2$. Stările permise ale sistemului sunt așa numitele stări de echilibru, reprezentate prin unde staționare și prin unde "călătoare". În figura 3.7 sunt reprezentate grafic funcția de undă ψ în funcție de x și densitatea de probabilitate line $|\psi|^2$ în funcție de x pentru $n = 1,2,3$. După cum se vede, aceste stări corespund celor mai mici trei valori ale energiei electronului. De asemenea, se observă că line $|\psi|^2$ este totdeauna zero la frontierele cutiei de potențial, ceea ce indică imposibilitatea de a găsi electronul în aceste puncte, ca și în alte puncte de pe direcția x, în funcție de valorile lui n.

Expresia (3.34) a energiei electronului se mai poate scrie

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}k^2, \tag{3.36}$$

analoagă cu expresia energiei electronului liber.

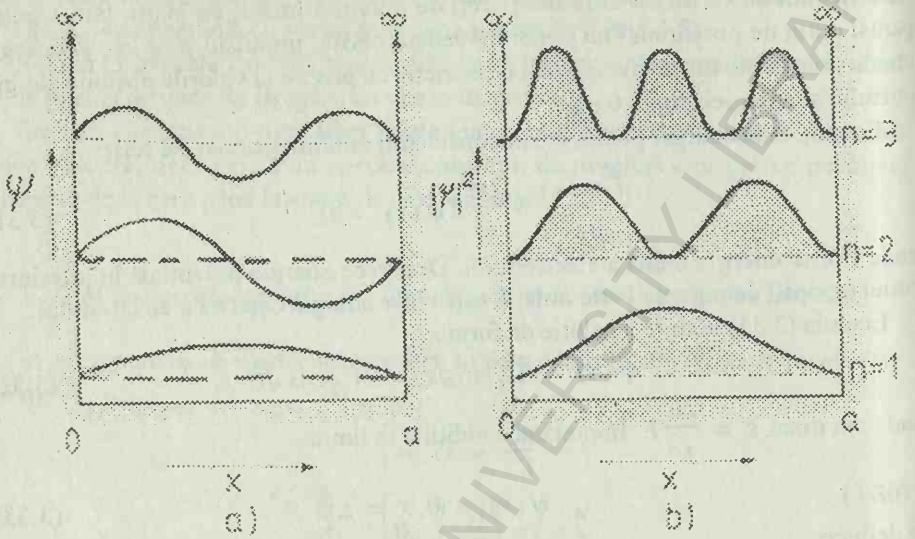


Fig. 3.7

Primele trei stări staționare (de echilibru) permise pentru un electron confinat într-o cutie de potențial unidimensională. (a) Funcția de undă, ψ, pentru $n = 1,2,3$; (b) Probabilitatea de distribuție, $|\psi|^2$, pentru $n = 1,2,3$.

Dacă pentru electronul liber k putea lua orice valoare, în cazul cutiei de potențial k poate lua numai anumite valori:

$$k = \pm n\left(\frac{\pi}{a}\right), n = 1,2,3,\ldots \tag{3.37}$$

Mișcarea electronului nu poate avea loc decât pentru anumite valori discrete ale energiei, numite și valori proprii, adică, în cutia de potențial cu pereți infinit de înalți, energia electronului este cuantificată. Spunem că electronul se poate situa numai pe anumite niveluri energetice permise.

Dacă în relația (3.34) se consideră $2a = 10^{-8}$ cm (raza medie a unui atom) se găsește $E_n = 37,5 \cdot n^2$ eV, iar dacă se ia $2a = 1$ cm, se găsește $E_n = 3,75 \cdot 10^{-15} n^2$ eV. Prin urmare, într-o cutie de potențial de dimensiuni macroscopice, distanțele dintre nivelurile energetice permise ale electronului sunt foarte mici în raport cu distanțele dintre nivelurile energetice pentru o cutie de potențial de dimensiuni microscopice. În condiții macroscopice, putem considera că nivelurile energetice formează un continuum al valorilor energiei, pe când în condițiile microscopice există niveluri

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

discrete energetice (fig. 3.8). Nivelurile energetice sunt din ce în ce mai distanțate către valori mai mari ale energiei.

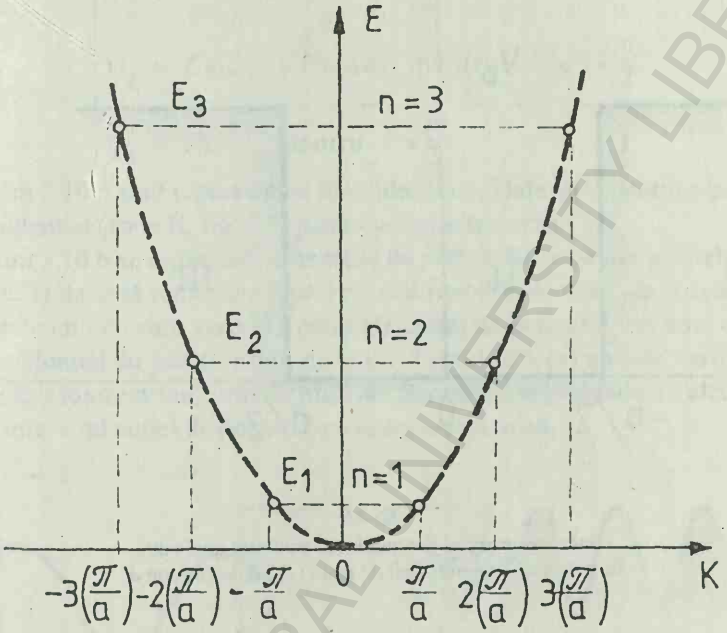


Fig. 3.8

Diagrama nivelurilor energetice permise pentru electronul ce se mișcă într-o cutie de potențial cu pereți infinit de înalți

Fiecărei valori proprii a energiei îi corespunde o singură funcție de undă proprie (nu există degenerare). Funcția de undă spațio-temporală va fi:

$$\Psi_2 = C_1 \sin\left(n\frac{\pi}{a}\right) \cdot xe^{-i\omega t} \tag{3.38}$$

și, în raport cu funcția de undă spațio-temporală (3.28) a electronului total liber reprezintă ecuația unei unde staționare formate prin suprapunerea undei electronice incidente cu unda electronică reflectată pe pereții cutiei de potențial.

Modelul mișcării unui electron într-o cutie de potențial poate fi utilizat la descrierea comportării electronului în atom sau a electronului captat de o vacanță de rețea într-un cristal.

Un caz particular al mișcării electronului în cutia de potențial este cazul în care potențialul $U(x)$ este de forma (fig. 3.9):

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

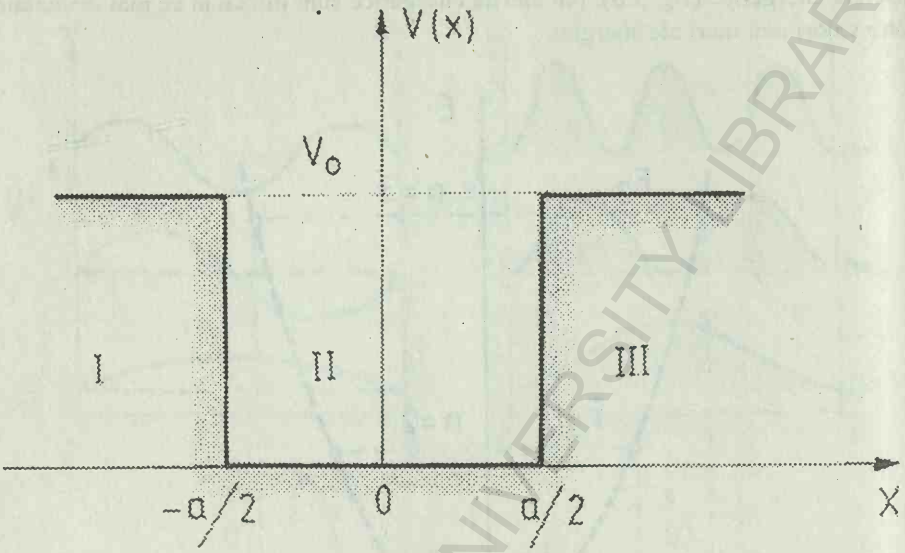


Fig. 3.9
Diagrama energiei potențiale pentru cazul unei cutii de potențial cu pereți finit de înalți (V_o) și de lărgime a

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \left(-\frac{a}{2}\right) < x < \frac{a}{2} \\ V_o, & x \le \frac{a}{2} \text{ si } x \ge \frac{a}{2} \end{cases}. \qquad (3.39)$$

Ecuația Schrödinger pentru cazul unidimensional se scrie :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_o)\psi(x) = 0, \qquad (3.40)$$

în rezolvarea căreia se ține cont de condițiile la limită:

$$\begin{cases} \psi_1(x) = \psi_2(x) \\ \dfrac{d\psi_1(x)}{dx} = \dfrac{d\psi_2(x)}{dx} \end{cases} \text{pentru } x = -\frac{a}{2} \quad \text{si}$$

$$\begin{cases} \psi_2(x) = \psi_3(x) \\ \dfrac{d\psi_2(x)}{dx} = \dfrac{d\psi_3(x)}{dx} \end{cases} \text{pentru } x = \frac{a}{2}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Soluțiile ecuației Schrödinger în cele trei regiuni vor fi de forma:

$$\begin{cases} \psi_1 = Ae^{Bx}, \text{ pentru } x < -\frac{a}{2} \\ \psi_2 = C\sin kx + D\cos kx, \text{ pentru } -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}. \\ \psi_3 = Fe^{-Gx}, \text{ pentru } x > \frac{a}{2} \end{cases}$$

În figura 3.10 a sunt reprezentate funcțiile sinusoidale $\psi(x)$ pentru electronul în cutia de potențial (zona II, fig. 3.9) pentru primele trei stări.

În figura 3.10 b se reprezintă densitățile de probabilitate pentru primele trei stări energetice. Trebuie să remarcăm faptul că, atât funcțiile de undă cât și densitățile de probabilitate nu mai sunt zero la frontierele cutiei de potențial, așa cum este cazul cutiei de potențial cu pereți infinit de înalți. Faptul că $\psi(x)$ nu este zero la pereți, duce la o micșorare a lungimii de undă de Broglie, ceea ce face ca electronul să revină în interiorul cutiei de potențial cu energie mai mică.

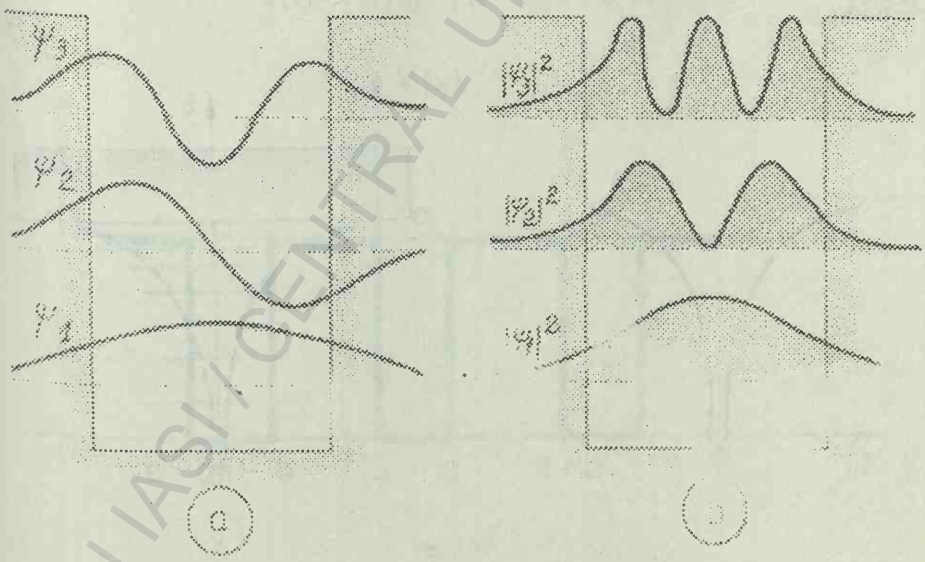


Fig. 3.10

(a) Funcțiile de undă corespunzătoare la trei stări energetice ale electronului, mai joase decât înălțimea cutiei de potențial; (b) Densitățile de probabilitate corespunzătoare celor trei stări energetice considerate în cazul (a)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru $E < V_0$, electronul prezintă un spectru energetic discret, ca și în cazul cutiei de potențial cu pereți infinit de înalți. Pentru $E > V_0$, electronul poate părăsi cutia de potențial și devine liber, prezentând un spectru energetic continuu, ca și în cazul unei bariere energetice rectangulare treaptă depotențial (fig. 3.14).

Când electronul se găsește în atom, energia potențială în câmpul nucleului se poate scrie ca

$$V = -\frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r}.$$

Prin urmare, mișcarea electronului în atom poate fi asimilată cu mișcarea electronului într-o groapă de potențial de o formă aparte (fig. 3.11 a). În atom, valorile energiei totale, $E < 0$, sunt discrete, formând niveluri energetice, distanța dintre acestea micșorându-se înspre valori mari ale energiei (fig. 3.11 b). Pentru $E > 0$, electronul se găsește în afara atomului și nivelurile energetice formează un spectru continuu.

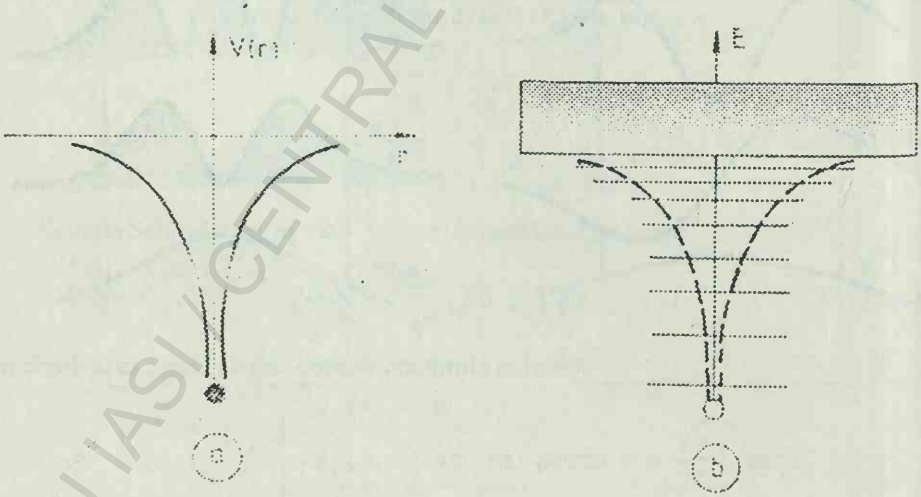


Fig. 3.11
a) Variația energiei potențiale a electronului în câmpul nucleului;
b) Niveluri de energie ale electronului în atom.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.7.3 *Miscarea electronului într-un potențial periodic. Teorema lui Bloch. Benzi de energie*

Să considerăm că electronul se mișcă într-un câmp cu potențialul $V(x)$ periodic (fig. 3.12):

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ V_o, & a \le x \le a + b \end{cases} \tag{3.41}$$

Potențialul periodic $V(x)$ pentru cazul unidimensional este reprezentat în figura 3.12 și poartă numele de potențial Kronig-Penney.

Ecuația Schrödinger independentă de timp pentru un electron ce se mișcă într-un astfel de potențial se scrie:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0. \tag{3.42}$$

Se observă că potențialul $V(x)$ este o funcție periodică, cu perioada a:

$$V(x) = V(x+a) = V(x+na),\ n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{3.43}$$

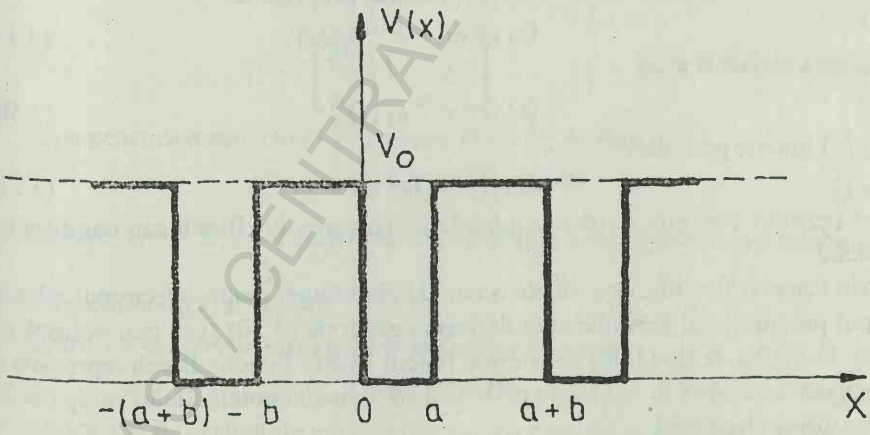


Fig. 3.12
Distribuția potențialului periodic de tip Kronig-Penney

Proprietatea de periodicitate a potențialului $V(x)$ impune o anumită restricție asupra formei funcțiilor de undă. Se poate usor arăta că functia de undă are proprietatea

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\psi(x+xn) = C_n \psi(x), \tag{3.44}$$

unde C_n este o constantă. Prin urmare, funcția $\psi(x+x_n)$ satisface o ecuație Schrödinger, cu aceleasi valori proprii ca și pentru $\psi(x)$, putând diferi de aceasta cel mult printr-o constantă de modul egal cu unitatea, deoarece din condiția de normare avem:

$$\int \left|\psi(x+x_n)\right|^2 dx = \left|C_n\right|^2 \int \left|\psi(x)\right|^2 dx = 1, \tag{3.45}$$

de unde $\left|C_n\right|^2 = 1$. Ținând cont de proprietatea (3.44) avem, pe de o parte,

$$\psi(x+x_n+x_m) = C_n \psi(x+x_m) = C_n C_m \psi(x), \tag{3.46}$$

iar pe de altă parte, deoarece $x_n + x_m = x_l$,

$$\psi(x+x_n+x_m) = \psi(x+x_l) = C_l \psi(x) = C_{n+m} \psi(x). \tag{3.47}$$

Din compararea relațiilor (3.46) și (3.47) rezultă că $C_n C_m = C_{n+m}$, egalitate care este satisfăcută de funcția exponențială

$$C_n = e^{i\lambda(x_n)}. \tag{3.48}$$

Deoarece problema fizică corespunde unei translații cu vectorul de modul x_n, rezultă că $\lambda(x_n)$ trebuie să fie o funcție scalară, liniară în x_n, $\lambda(x_n) = k \cdot x_n$, unde k este vectorul de undă. Se obține astfel următoarea proprietate:

$$\psi(x+xn) = e^{ikx_n} \psi(x), \tag{3.49}$$

care este satisfăcută dacă

$$\psi(x) = e^{ikx} u_k(x), \tag{3.50}$$

cu $u_k(x)$ funcție periodică

$$u_k(x) = u_k(x+a). \tag{3.51}$$

Acest rezultat este cunoscut sub numele de teorema lui Bloch sau condiția de translație.

Prin urmare, funcțiile proprii ale ecuației Schrödinger pentru electronul aflat în câmpul potențialului periodic sunt de forma generală (3.50) și se mai notează ca $\psi_k(x)$. Funcțiile de tip (3.50) se numesc funcții Bloch. Funcția Bloch reprezintă o undă plană, modulată de o funcție periodică cu perioada potențialului câmpului în care se mișcă electronul.

Înlocuind expresia $\psi(x)$ din (3.50) în ecuația Schrödinger (3.42) se obține:

$$\frac{d^2 u_k}{dx^2} + 2ik\frac{du_k}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x) - E_k\right] u_k = 0, \tag{3.52}$$

unde $E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru $0 < x < a$, $V(x) = 0$ și ecuația Schrödinger (3.52) devine:

$$\frac{d^2u_k}{dx^2} + 2ik\frac{du_k}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_k)\,u_k = 0. \tag{3.53}$$

Ecuația caracteristică corespunzătoare este:

$$w^2 + 2ikw + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_k) = 0 \tag{3.54}$$

și are soluția:

$$w_{1,2} = -ik \pm i\alpha\,, \tag{3.55}$$

unde

$$\alpha = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}. \tag{3.56}$$

Soluția generală a ecuației (3.53) este de forma:

$$u_k^I(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x}. \tag{3.57}$$

Pentru $a \le x \le a+b$, $V(x) = V_0$ și soluțiile ecuației caracteristice se scriu:

$$w_{1,2} = -ik \pm \beta\,, \tag{3.58}$$

unde

$$\beta = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_o - E)\right]^{1/2}. \tag{3.59}$$

Soluția generală a ecuației (3.52) pentru $V(x) = V_0$ devine:

$$u_k^{II}(x) = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x} \tag{3.60}$$

Constantele A, B, C, D se determină din condițiile de continuitate și periodicitate impuse funcțiilor $u_k(x)$ și $\frac{du_k}{dx}$:

– pentru $x = 0$, valorile $u_k(x)$ trebuie să fie egale; rezultă:

$$A + B = C + D\,; \tag{3.61}$$

– pentru $x = 0$, derivatele celor două soluții trebuie să fie egale, de unde se obține:

$$i(\alpha-k)A - i(\alpha+k)B = (\beta-ik)C - (\beta+ik)D\,; \tag{3.62}$$

– pentru $x = a$ și $x = -b$, cele două soluții trebuie să fie egale, $u_k^I(a) = u_k^{II}(-b)$:

$$Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha+k)a} = Ce^{-(\beta-ik)} + De^{(\beta+ik)b}\,; \tag{3.63}$$

– pentru $x = a$ și $x = -b$, derivatele celor două soluții trebuie să fie egale,

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left.\frac{du_k^I}{dx}\right|_{x=a} = \left.\frac{du_k^{II}}{dx}\right|_{x=-b}, \qquad \text{de unde:}$$

$$i(\alpha-k)Ae^{i(\alpha-k)a} - (\alpha+k)Be^{-i(\alpha+k)a} = (\beta-ik)Ce^{-(\beta-ik)b} - (\beta+ik)De^{(\beta+ik)b} \quad (3.64)$$

Relațiile (3.61)-(3.64) formează un sistem de ecuații omogene, care admite soluții netriviale, cu condiția ca determinantul coeficienților A, B, C, D să se anuleze. Se obține:

$$\cos k(a+b) = \cos(\alpha a)\cosh(\beta b) + \frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\sin(\alpha a)\sinh(\beta b) \quad (3.65)$$

sau

$$P\frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = \cos ka, \quad (3.66)$$

unde $P = \lim_{b\to\infty} \frac{\beta^2 ab}{2}$

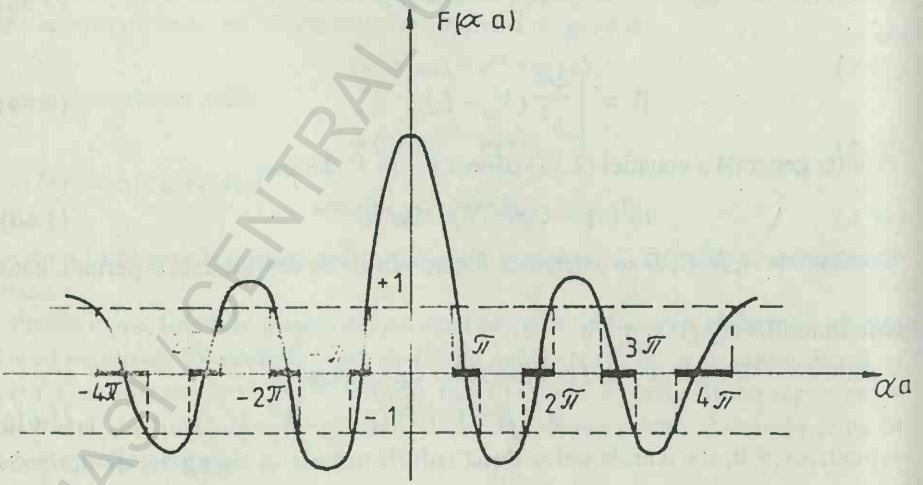


Fig. 3.13

Diagrama $F(\alpha a) = f(\alpha a)$ pentru mișcarea electronului într-un potențial periodic. Valorile permise ale lui αa sunt reprezentate cu linie mai groasă și ele corespund benzilor permise ale energiei electronului.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuația transcedentală (3.66) trebuie să admită soluții în α, astfel încât $\psi_k(x)$ să existe. Se reprezintă grafic membrul stâng, $F(\alpha a)$, în funcție de valorile αa și se ține cont de faptul că *cos ka* poate lua valori numai între ±1.

Produsul αa poate lua numai acele valori care corespund intervalului de valori ±1 ale membrului al doilea. Pe figura 3.13, valorile permise ale lui αa sunt reprezentate cu linie groasă și ele corespund valorilor permise ale energiei electronului.

Rezultă că spectrul energetic al electronului într-un potențial periodic constă dintr-o serie de zone (benzi) permise de energie separate prin zone (benzi) interzise de energie. Lărgimea benzilor de energie permisă se mărește concomitent cu îngustarea benzilor de energie interzisă, când energia crește.

3.7.4 *Mișcarea electronului în prezența unei bariere de potențial. Efectul tunel*

Bariera de potențial se definește ca o denivelare a câmpului de potențial.

Să considerăm cazul unei bariere rectangulare de energie potențială, definită astfel (fig. 3.14):

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, x > d \\ V_o, & 0 \le x \le d \end{cases}. \qquad (3.67)$$

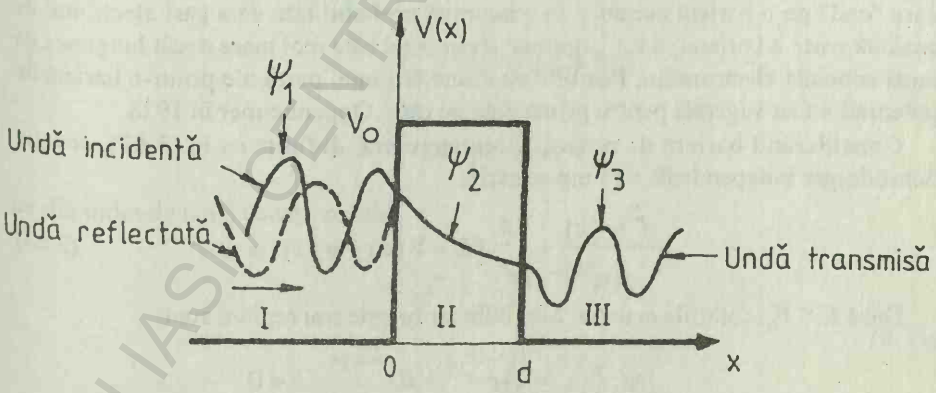


Fig. 3.14

Funcția de undă pentru electronul de energie E, incident pe fața din stânga a unei bariere de potențial rectangulare, de înălțime V_o și lărgime d. Funcția de undă (ψ_1, ψ_3) este sinusoidală în regiunile I și III, dar este exponențial descrescătoare în regiunea barierei (II).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY FIZICA

Din punct de vedere clasic, un electron poate să traverseze o barieră de energie potențială numai prin escaladare, ceea ce impune ca energia lui să fie suficient de mare ($E \geq V_0$) pentru a trece pe deasupra barierei. Când electronul se deplasează pe axa x de la $-\infty$ la $+\infty$, are viteza $\vec{v}_1 = \frac{\hbar \vec{k}_1}{m}$ pentru $x < 0$; în punctul $x = 0$ de discontinuitate al potențialului, trece la o viteză $\vec{v}_2 = \frac{\hbar \vec{k}_2}{m}$ cu care își continuă mișcarea în regiunea $0 < x < d$, pentru ca în regiunea $x > d$ să se deplaseze cu viteza $\vec{v}_3 = \frac{\hbar \vec{k}_3}{m}$. Dacă $E < V_0$, electronul, venind de la $-\infty$, suferă o ciocnire elastică cu peretele de potențial, întorcându-se cu aceeași viteză.

Din punct de vedere cuantic, pentru a descrie un fenomen similar, trebuie să asociem mișcarea electronului cu mișcarea unui pachet de unde rezultat în urma suprapunerii pachetului de unde incidente cu pachetul de unde reflectate. Mișcarea centrului pachetului este analoagă cu mișcarea electronului din punct de vedere clasic, existând și unele deosebiri. Se constată că funcția de undă nu este totdeauna nulă pentru $x > 0$. Prin urmare, există o probabilitate nenulă și neneglijabilă de a găsi electronul în domeniul $x > 0$.

Fenomenul de trecere a electronului (sau a altei particule) printr-o barieră de energie potențială, atunci când energia acestuia este mai mică decât înălțimea barierei, se numește **efect tunel**. Tunelarea este un fenomen cuantic și este legat de asocierea electronului a unei unde electronice. Comportarea ondulatorie a electronilor care "cad" pe o barieră conduce la o anumită probabilitate de a găsi electronul de cealaltă parte a barierei, dacă lărgimea acesteia nu este mai mare decât lungimea de undă asociată electronului. Posibilitatea tunelării unei particule printr-o barieră de potențial a fost sugerată pentru prima dată de către Oppenheimer în 1928.

Considerând bariera de potențial rectangulară, definită ca în (3.67), ecuația Schrödinger independentă de timp se scrie:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0. \tag{3.68}$$

Dacă $E < V_0$, soluțiile ecuației Schrödinger în cele trei regiuni sunt:

$$\begin{cases} \psi_1(x) = Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x}, & x < 0 \\ \psi_2(x) = Ce^{k_2 x} + De^{-k_2 x}, & 0 < x < d. \\ \psi_3(x) = Fe^{ik_3 x}, & x > d \end{cases} \tag{3.69}$$

unde $k_1^2 = k_3^3 = \frac{2m}{\hbar^2}E$; $k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_o - E)$.

Condițiile la limitele barierei sunt:

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) \\ \left.\frac{d\psi_1}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{d\psi_2}{dx}\right|_{x=0} \\ \psi_2(d) = \psi_3(d) \\ \left.\frac{d\psi_2}{dx}\right|_{x=d} = \left.\frac{d\psi_3}{dx}\right|_{x=d} \end{cases} \tag{3.70}$$

Se obțin astfel ecuațiile:

$$\begin{cases} A + B = C + D \\ ik_1(A - B) = k_2(C - D) \\ Ce^{k_2 d} + De^{-k_2 d} = Fe^{ik_3 d} \\ k_2(Ce^{k_2 d} - De^{-k_2 d}) = ik_3 Fe^{ik_3 d} \end{cases} \tag{3.71}$$

Din primele două ecuații rezultă

$$\begin{cases} C = \frac{1}{2k_2}(\alpha A + \beta b) \\ D = \frac{1}{2k_2}(\beta A + \alpha b) \end{cases} \tag{3.72}$$

iar din ultimele două ecuații rezultă

$$\begin{cases} C = \frac{\alpha}{2k_2}e^{-\beta d}F \\ D = \frac{\beta}{2k_2}e^{\alpha d}F \end{cases}, \tag{3.73}$$

unde s-a notat

$$\begin{cases} \alpha = k_2 + ik_1 \\ \beta = k_2 - ik_3 \end{cases}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din ecuațiile (3.72) și (3.73) se obțin valorile $\frac{F}{A}$ și $\frac{B}{A}$, necesare definirii coeficientului de transmisie T și a coeficientului de reflexie R. Coeficientul de transmisie T sau probabilitatea de tunelare se definește ca raportul dintre curentul transmis și curentul incident, iar coeficientul de reflexie este egal cu raportul dintre curentul reflectat și curentul incident. Densitatea de curent de probabilitate se scrie:

$$j = \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^* \frac{d\psi}{dx} - \psi \frac{d\psi^*}{dx}\right), \tag{3.74}$$

iar

$$\begin{cases} \psi_{inc} = Ae^{ik_1 x} \\ \psi_{ref} = Be^{-ik_1 x} \\ \psi_{tr} = Fe^{ik_3 x} \\ \psi_{inc} + \psi_{ref} = \psi_1(x) \end{cases}.$$

Se obține:

$$\left\{ R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \left|1 + \frac{4E(V_o - E)}{V_o^2 \sin hk_2 d}\right|^{-1} \right. \tag{3.75}$$

$$\left\{ T = \left|\frac{F}{A}\right|^2 = \left|1 + \frac{V_o^2 \sin hk_2 d}{4E(V_o - E)}\right|^{-1} \right. \tag{3.76}$$

Pentru o barieră subțire $k_2 d \ll 1$ și

$$T \equiv \frac{16E(V_o - E)}{V_o^2} e^{-2k_2 d} = T_o e^{-2k_2 d} \tag{3.77}$$

de unde se observă că T crește când lărgimea barierei se micșorează.

În cazul $E > V_o$, valoarea lui T oscilează între valoarea maximă 1, obținută pentru $k_2 d = n\pi$ ($n = 1,2,3$) și o valoare minimă dependentă de energie, $\frac{4E(E - V_o)}{(2E - V_o)^2}$. În figura 3.15 este reprezentat coeficientul de transmisie, în funcție de raportul $\frac{E}{V_o}$. Oscilațiile valorilor lui T sunt mari când bariera de potențial este foarte înaltă sau foarte groasă și când energia cinetică (E-V_o) în regiunea II este mică.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un caz particular de tunelare este acela pentru $V_o < 0$, adică atunci când potențialul este unul de atracție. În aceste condiții, expresia coeficientului de transmisie (3.76) devine:

$$T = \left| 1 - \frac{V_o^2 \sin hk_2 d}{4E(E+V_o)} \right|^{-1}. \qquad (3.78)$$

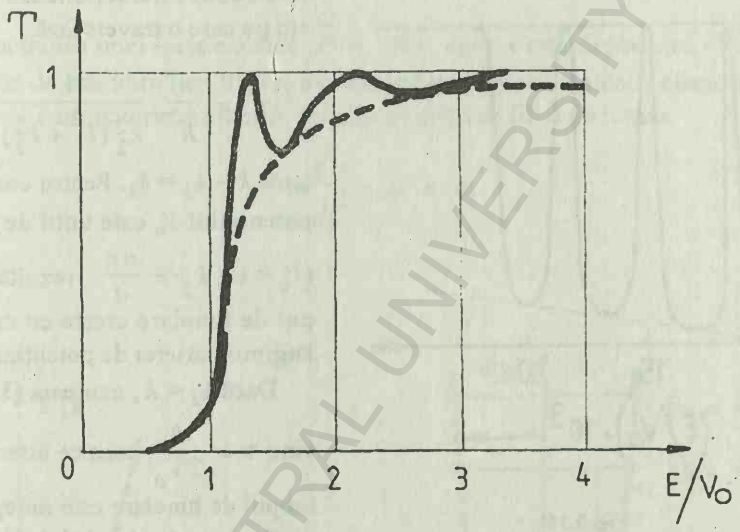


Fig. 3.15

Dependența coeficientului de transmisie T în funcție de raportul $\frac{E}{V_o}$, în cazul când energia electronului este mai mare decât înălțimea barierei de potențial.

În acest caz, T are o comportare oscilatorie, cu valori maxime pentru $k_2 d = n\pi$ ($n = 1,2,3$) corespunzătoare valorilor energiei stărilor legate în cutia de potențial (fig. 3.16). Apar, astfel, maxime de rezonanță ale transmisiei, lărgimea acestora crescând cu creșterea raportului $\frac{E}{V_o}$. Anvelopa minimelor este aproximativ o linie dreaptă, așa după cum se observă din figura 3.16.

Dacă bariera de potențial are o formă oarecare (fig. 3.17), prin transformarea ei într-o succesiune de bariere dreptunghiulare de lărgime d și înălțime $V(x)$, se găsește pentru expresia coeficientului de transmisie o relație de forma:

BUAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$T = T_o \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\cdot\int_{x_1}^{x_2}\{2m[V(x)-E]\}^{1/2}dx\right\}. \qquad (3.79)$$

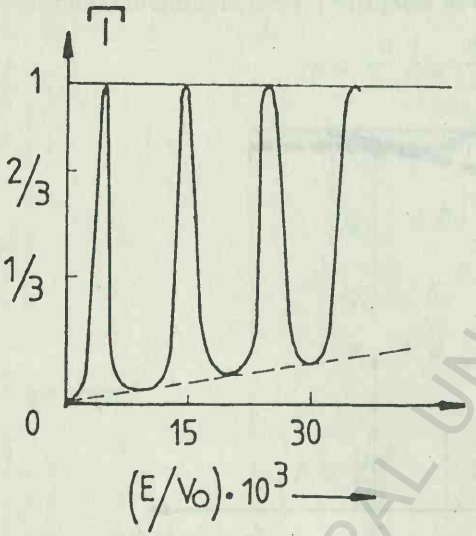


Fig. 3.16
Comportarea oscilatorie a coeficientului de transmisie T, în funcție de raportul $\frac{E}{V_o}$, în cazul când potențialul V_o este de atracție ($V_o < 0$).

Efectul tunel este caracterizat și de un timp de tunelare, timp în care electronul interacționează cu bariera pe care o traversează:

$$\tau^2 = \frac{m^2}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{k_2^2(k^2+k_2^2)}, \qquad (3.80)$$

unde $k = k_1 = k_3$. Pentru cazul când potențialul V_o este unul de atracție ($V_o < 0$), $k_2 = \frac{n\pi}{d}$, rezultă că timpul de tunelare crește cu creșterea lărgimii barierei de potențial.

Dacă $k_2 \ll k$, expresia (3.80) devine $\tau = \frac{\hbar}{2V_o}$, ceea ce înseamnă că timpul de tunelare este independent de lărgimea barierei și depinde numai de înălțimea acesteia.

Prin urmare, tunelarea este un fenomen cuantic și este o manifestare

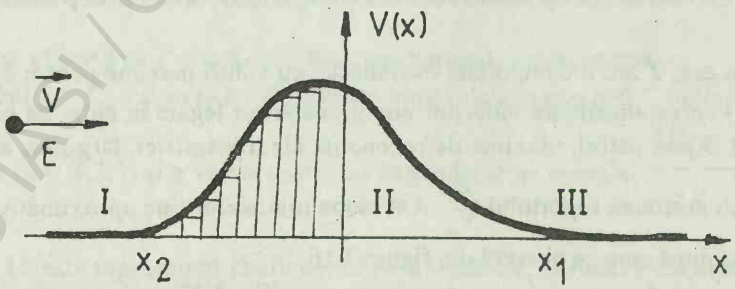


Fig. 3.17
Barieră de potențial de o formă oarecare

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a naturii ondulatorii a electronului sau a altei particule. Cu ajutorul efectului de tunelare se poate explica funcționarea unor dispozitive, cum ar fi dioda tunel și joncțiunile Josephson; efectul tunel stă la baza funcționării microscopului cu baleiaj cu efect tunel; se poate explica dezintegrarea α a unor nuclee grele etc.

3.7.5 *Electronul într-o mișcare oscilatorie*

Sub acțiunea unei forțe elastice, $\vec{F} = -K\vec{x}$, unde x este deplasarea electronului din poziția de echilibru ($x = 0$) și K o constantă de proporționalitate, electronul descrie o mișcare oscilatorie armonică, ecuația de mișcare fiind de forma:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + ax = 0. \tag{3.81}$$

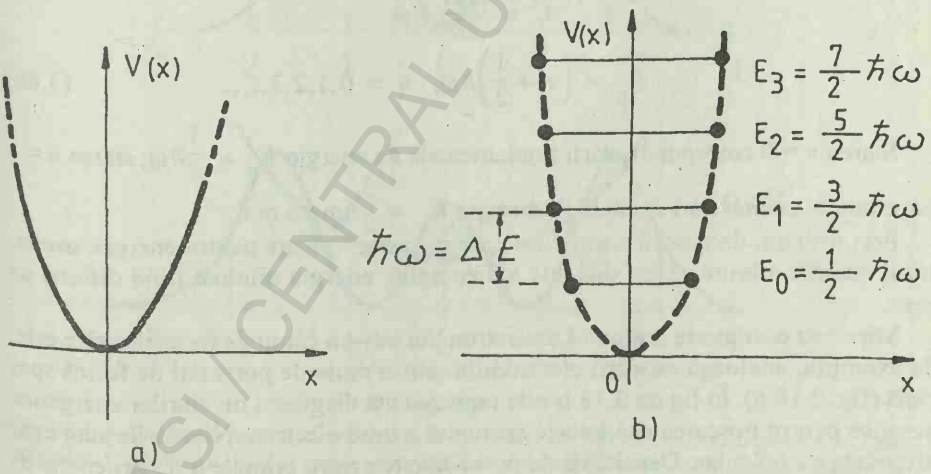


Fig. 3.18

(a) Forma gropii de potențial pentru electronul aflat într-o mișcare oscilatorie armonică (oscilator cuantic); (b) Diagrama nivelurilor energetice permise pentru electronul ca oscilator armonic; energia de zero (starea fundamentală) este $E_o = \frac{1}{2}\hbar\omega$.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Soluția acestei ecuații este de forma

$$x = A\sin\sqrt{\frac{a}{m}}t = A\sin\omega t, \tag{3.82}$$

A fiind amplitudinea mișcării și ω pulsația acesteia.

Forța elastică $\vec{F}$ derivă dintr-un potențial

$$V(x) = -\int F dx = \frac{1}{2}ax^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \tag{3.83}$$

Ecuația Schrödinger pentru acest caz se scrie:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \tag{3.84}$$

și admite soluții de forma

$$\psi(x) = Be^{-Cx^2}. \tag{3.85}$$

Substituind expresia $\psi(x)$ în ecuația Schrödinger, se găsește că aceasta este o soluție, cu condiția ca

$$C = \frac{m\omega}{2\hbar} \quad \text{și}$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0,1,2,3,\ldots. \tag{3.86}$$

Starea $n = 0$ corespunde stării fundamentale de energie $E_o = \frac{1}{2}\hbar\omega$; starea $n = 1$ corespunde primei stări excitate de energie $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$ s.a.m.d.

Prin urmare, dacă oscilatorul clasic admite orice valoare pentru energie, oscilatorul cuantic admite valori discrete ale energiei, energia minimă fiind diferită de zero.

Mișcarea oscilatorie armonică a electronului într-un câmp de forțe electrice este, de exemplu, analoagă mișcării electronului într-o cutie de potențial de formă specială (fig. 3.18 a). În figura 3.18 b este reprezentată diagrama nivelurilor energetice permise pentru mișcarea oscilatorie armonică a unui electron. Nivelurile sunt egal distanțate cu $\Delta E = \hbar\omega$. Densitățile de probabilitate pentru primele trei stări energetice ale oscilatorului armonic sunt reprezentate în figura 3.19. Curbele (a), (b), (c) indică densitățile de probabilitate, corespunzând primelor trei stări energetice pentru mișcarea oscilatorie, din punct de vedere clasic a electronului. Se observă că la valori mari ale energiei (n mare), concordanța dintre mecanica clasică și cuantică pentru mișcarea oscilatorie armonică a electronului indică existența unor stări energetice egal distanțate cu $\hbar\omega$. Acest rezultat este o justificare a ipotezei cuantelor lui Planck, emisă cu 25 de ani înainte de formularea ecuației lui Schrödinger.

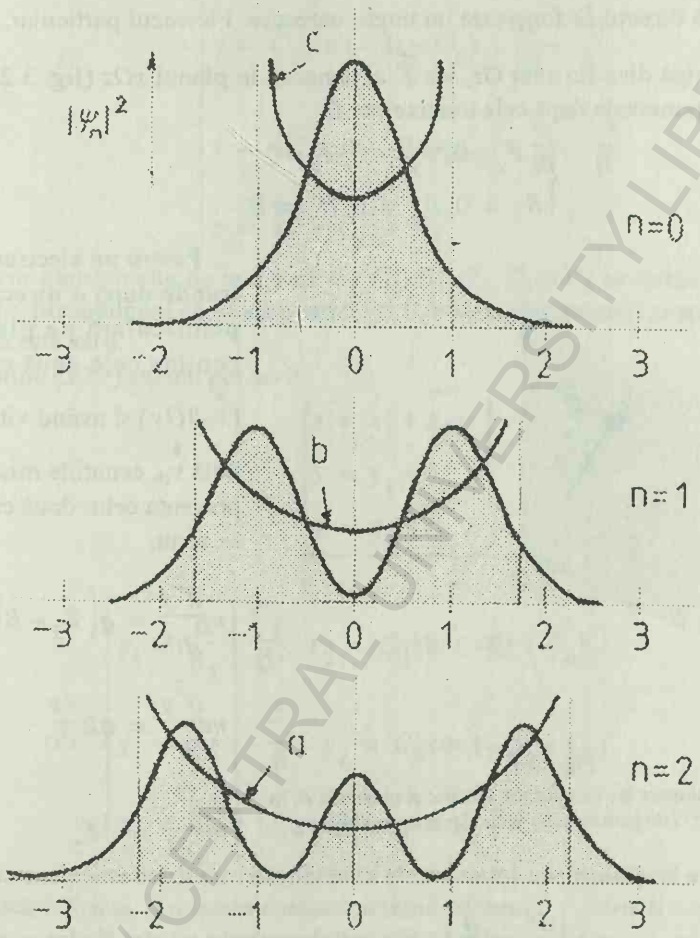


Fig. 3.19

Densitățile de probabilitate pentru primele trei stări energetice ale electronului într-o mișcare oscilatorie armonică. Curbele (a), (b) și (c) reprezintă probabilitățile clasice corespunzătoare acelorași stări energetice ale electronului.

3.7.6 *Mișcarea electronului în prezența câmpurilor electrice și magnetice*

Vom considera mai întâi că electronul de sarcină $q = -e$, se mișcă nerelativist ($v \ll c$), într-un spațiu în care acționează câmpuri omogene, electric $\vec{\mathscr{E}}$ și magnetic

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\vec{B}$, după două direcții ce formează un unghi oarecare. Fie cazul particular, când $\vec{B}$ acționează după direcția axei Oz, iar $\vec{\mathscr{E}}$ acționează în planul xOz (fig. 3.20). Prin urmare, componentele după cele trei axe vor fi:

$$\begin{cases} \mathscr{E}_x \neq 0, \mathscr{E}_y = 0, \mathscr{E}_z \neq 0 \\ B_x = 0, B_y = 0, B_z = B \end{cases}$$

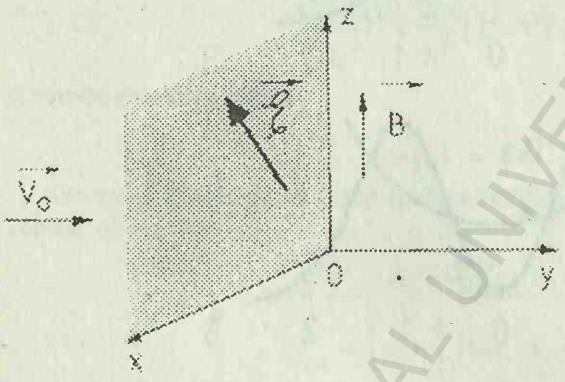


Fig. 3.20

Direcțiile de acționare ale câmpurilor, electric și magnetic B, în raport cu direcția de pătrundere a unui electron de viteză v_0.

Pentru un electron ce pătrunde după o direcție perpendiculară pe planul ce conține cele două câmpuri ($\vec{v}_0 \| Oy$) și având viteza inițială $\vec{v}_0$, ecuațiile mișcării, în prezența celor două câmpuri, se scriu:

$$\begin{cases} m\dfrac{d^2x}{dt^2} = q\left(\mathscr{E}_x - B\dfrac{dy}{dt}\right) \\ m\dfrac{d^2y}{dt^2} = qB\dfrac{dx}{dt} \\ m\dfrac{d^2z}{dt^2} = q\mathscr{E}_z \end{cases} \qquad (3.87)$$

Prin integrare se obține:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = \dfrac{q}{m}(-\mathscr{E}_x t + By) + C_1 \\ \dfrac{dy}{dt} = -\dfrac{q}{m}Bx + C_2 \\ \dfrac{dz}{dt} = -\dfrac{q}{m}\mathscr{E}_z t + C_3 \end{cases} \qquad (3.88)$$

Făcând notațiile

$$\alpha = -\frac{q}{m}\mathscr{E}_x;\ \beta = -\frac{q}{m}B;\ \gamma = -\frac{q}{m}\mathscr{E}_x,$$

din (3.88) se pot deduce ecuațiile parametrice de mișcare ale electronului în cele două câmpuri și anume:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\begin{cases} x = C_5 \sin(-\beta t + C_6) + \dfrac{\alpha}{\beta^2} + \dfrac{C_2}{\beta} \\ y = -C_5 \cos(-\beta t + C_6) - \dfrac{\alpha}{\beta} t - \dfrac{C_1}{\beta}. \\ z = \dfrac{\gamma}{2} t^2 + C_3 t + C_4 \end{cases} \tag{3.89}$$

Valorile constantelor de integrare C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 și C_6 se deduc din condițiile inițiale: presupunem că la momentul $t = 0$, viteza electronului și spațiul parcurs de acesta este zero.

Ecuațiile (3.89) se mai pot scrie:

$$\begin{cases} x = x_1 + x_2 \\ y = y_1 + y_2, \\ z = z_1 + z_2 \end{cases}$$

unde

$$\begin{cases} x_1 = \dfrac{\alpha}{\beta_2} + \dfrac{C_2}{\beta};\ x_2 = C_5 \sin(-\beta t + C_6) \\ y_1 = \dfrac{\alpha}{\beta} t + -\dfrac{C_1}{\beta};\ y_2 = C_5 \cos(-\beta t + C_6) \\ z_1 = \dfrac{\gamma}{2} t^2 + C_3 t + C_4;\ z_2 = 0 \end{cases} \tag{3.90}$$

Așadar, se poate considera că mișcarea electronului este rezultatul suprapunerii a două mișcări. Prima, o mișcare datorată acțiunii câmpului electric și a cărei traiectorie este o parabolă într-un plan paralel cu planul zOy, iar a doua, o mișcare datorată câmpului magnetic, cu o traiectorie circulară într-un plan perpendicular pe axa Oz (fig. 3.21).

Electronul se mișcă uniform pe un cerc, al cărui centru se deplasează, în același timp, uniform, după o parabolă. Viteza unghiulară a mișcării circulare este: $\omega = -\dfrac{q}{m}B = \dfrac{e}{m}B$, iar perioada: $T = \dfrac{2\pi m}{eB}$. Prin urmare, perioada mișcării circulare nu depinde de viteza inițială a electronului.

Dacă mișcarea are loc numai în prezența unui câmp magnetic, $B_z = B(\mathscr{E}_x = \mathscr{E}_y = \mathscr{E}_z = 0)$ și electronul pătrunde în câmp cu viteza inițială $\vec{v}_o$, dar după o direcție ce face unghiul α cu direcția câmpului $\vec{B}$, traiectoria acestuia este după un cerc al cărui

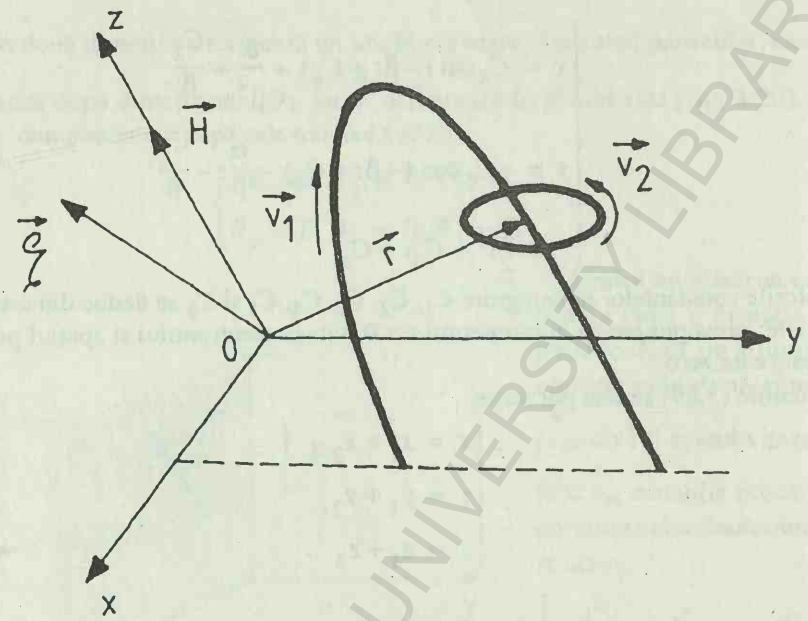


Fig. 3.21
Traiectoria complexă a mișcării unui electron în prezența câmpurilor electric și magnetic B, descrisă de ecuațiile (3.90).

centru se deplasează uniform și paralel cu axa z. Traiectoria se înfășoară pe un cilindru cu axa paralelă la Oz și reprezintă o elicoidă, descrisă de ecuațiile:

$$\begin{cases} x_1 = \dfrac{C_2}{\beta} = const;\ x_2 = \sin(-\beta t + C_6) \\ y_1 = -\dfrac{C_1}{\beta} = const;\ y_2 = -C_5 \cos(-\beta t + C_6) \\ z_1 = C_3 t + C_4;\ z_2 = 0 \end{cases} \tag{3.91}$$

În figura 3.22 se reprezintă traiectoria electronului într-o mișcare helicoidală, numită și mișcare ciclotronică. Frecvența circulară a electronului este dată de

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T} = \frac{eB}{m}$$

și se numește frecvență ciclotronică sau frecvență Larmor.

BCUIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

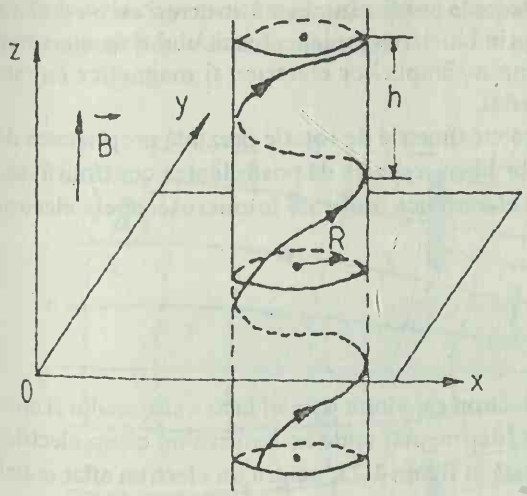


Fig. 3.22
Traiectoria electronului într-o mișcare ciclotronică

Pasul elicoidei este:

$$h = 2\pi R \operatorname{ctg} \alpha,$$

într-un plan perpendicular pe $\vec{B}$ proiecția mișcării electronului reprezentând un cerc de rază $R = \frac{mv_o}{eB} \sin\alpha$. Prin urmare, când $\alpha = \frac{\pi}{2}$ (electronul intră perpendicular pe direcția lui $\vec{B}$ în regiunea de câmp magnetic), traiectoria este după un cerc. Dacă elergia electronului este $E = \frac{mv_o^2}{2}$, atunci se poate defini produsul $BR = \left(\frac{2mE}{q^2}\right)^{1/2}$.

Cantitatea BR se numește rigiditate magnetică a electronului. Se poate determina, astfel, valoarea câmpului magnetic $\vec{B}$ necesară pentru a imprima electronului de o energie dată E, o traiectorie circulară de o anumită rază R.

În microscoapele electronice se folosește deflexia fasciculelor de electroni cu ajutorul câmpurilor electrice și magnetice transversale.

3.8 Microscopie electronică

Utilizarea fasciculelor de electroni în diverse instalații sau în diverse tehnologii se bazează pe următoarele considerente.

1. Fasciculele intense de electroni pot fi ușor generate, de exemplu, de un filament încălzit.

2. Fasciculele de electroni pot fi ușor focalizate cu ajutorul câmpurilor electrice și magnetice.

3. Eficiența interacțiunii electronilor cu materia sau tăria interacțiunii poate fi ușor controlată cu ajutorul unei tensiuni aplicate. De exemplu, cu potențiale de accelerare de valoare medie, în jur de $2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ V și câmpuri magnetice pentru focalizare, fasciculele de electroni putând fi ușor focalizate în spoturi de câțiva ang-

stromi în diametru. Cu astfel de fascicule pot fi vizualizate structuri cu o rezoluție atomică, prin proiecție mărită sau prin baleierea rapidă a fasciculului de electroni, utilizând deflexia și variația în timp a câmpurilor electrice și magnetice cu rate înalte, de ordinul sutelor de megahertzi.

Câmpurile electrice și magnetice cu simetrie de rotație prezintă proprietatea de focalizare a traiectoriilor electronilor liberi, ceea ce dă posibilitatea construirii așa-numitelor lentile, prisme și oglinzi electronice, utilizate în microscoapele electronice.

3.8.1 *Lentile electrostatice*

Să considerăm traiectoria unui electron care intră paralel la axa sistemului și apoi este deviat la trecerea printr-o fantă (diafragmă) unde acționează un câmp electric. O astfel de traiectorie este reprezentată în figura 3.23, pentru un electron aflat inițial la distanța r de axa sistemului.

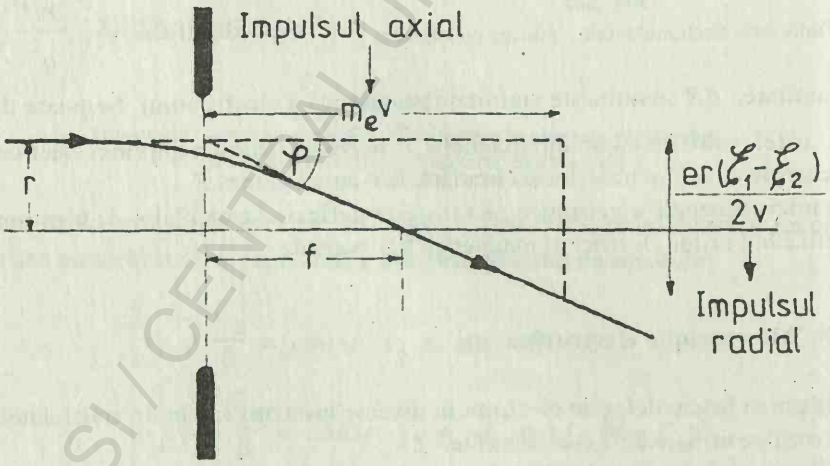


Fig. 3.23
Traiectoria unui electron la trecerea printr-o fantă

În cazul unui electrod plin, fără fantă, dar având câmpuri electrice diferite de o parte și de alta, suprafețele echipotențiale sunt plane. În cazul unui electrod cu fantă, suprafețele echipotențiale vor fi suprafețe curbe în vecinătatea fantei (aperturii) (fig.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.24). În cele ce urmează vom presupune câmpul radial neglijabil în puncte depărtate cu mai mult de d față de apertură.

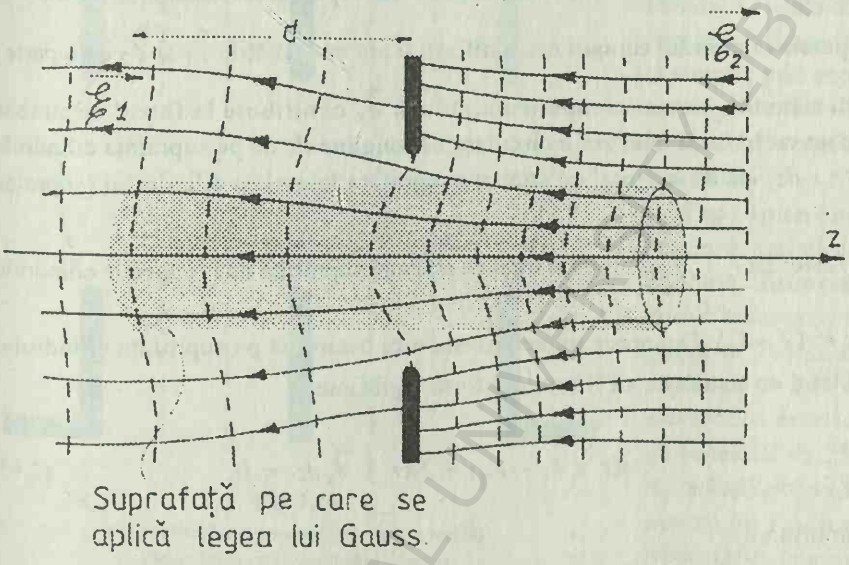


Fig. 3.24

Forma liniilor de câmp și echipotențiale în vecinătatea fantei dintr-un electrod

Considerând originea coordonatelor cilindrice în centrul aperturii, electronul se va mișca într-un câmp radial $\vec{\mathscr{E}}_r$ între planele $z = \pm d$, asupra lui acționând o forță $\vec{F} = q\vec{\mathscr{E}}_r$. Electronul cu viteza $\vec{v}$ parcurge distanța dz în intervalul de timp $dt = \frac{dz}{v}$, asupra lui acționând un impuls radial $\vec{F} \cdot dt = q\vec{\mathscr{E}}_r\left(\frac{dz}{v}\right)$. Impulsul radial total dobândit de electron la trecerea prin fantă este:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \vec{F} dt = \frac{q}{v} \int_{-d}^{d} \vec{\mathscr{E}}_r dz, \qquad (3.92)$$

presupunând că nu se modifică viteza axială $\vec{v}$ a electronului la trecerea prin fantă.

Deoarece deviația electronului este mică, se poate estima integrala din membrul drept al ecuației (3.92), fără a cunoaste expresia lui $\vec{\mathcal{E}}_r$, aplicând teorema lui Gauss pe suprafața cilindrului de rază r și lungime $2d$, reprezentat hașurat în figura 3.24. La capetele cilindrului câmpul este uniform si are intensitățile $\vec{\mathcal{E}}_1$ si $\vec{\mathcal{E}}_2$ de o parte si de alta a fantei. Numai componenta radială $\vec{\mathcal{E}}_r$ contribuie la fluxul ce străbate suprafața curbă; aria unei zone circulare de lungime dz de pe suprafața cilindrului este $2\pi r\, dz$, iar fluxul total ce străbate suprafața laterală a cilindrului (suprafața curbă) este: $2\pi r \int_{-d}^{d} \mathcal{E}_r dz$. Fluxul total ce străbate suprafața de la capetele cilindrului este $\pi r^2 (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2)$. Deoarece nu se găsește nici o sarcină pe suprafața cilindrului, fluxul total ce o străbate va fi zero,conform legii Gauss:

$$\pi r^2 (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2) + 2\pi r \int_{-d}^{d} \vec{\mathcal{E}}_r dz = 0. \tag{3.93}$$

Prin urmare,

$$\int_{-d}^{d} \mathcal{E}_r dz = -\frac{1}{2} r (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2), \tag{3.94}$$

și, deci, impulsul radial dobândit de electron la trecerea prin fantă este: $-\frac{1}{2v}(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2) qr$. Unghiul de deviație φ (fig. 3.23) este dat de expresia:

$$\varphi \cong tg\varphi = \frac{\text{(impulsul radial)}}{\text{(impulsul axial)}} = \frac{-qr(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)}{2mv^2}. \tag{3.95}$$

În optică, când o rază de lumină trece printr-o lentilă subțire de distanță focală f, la o distanță r de axa optică, este deviată cu un unghi $\beta = \frac{r}{f}$. Deoarece deviația electronului la trecerea prin fantă este, de asemenea, proporțională cu r, fanta acționează ca o lentilă cu distanța focală

$$f = \frac{r}{\varphi} = \frac{2mv^2}{e(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)} = \frac{4 \cdot \text{(energia electronului in } eV)}{(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)}. \tag{3.96}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

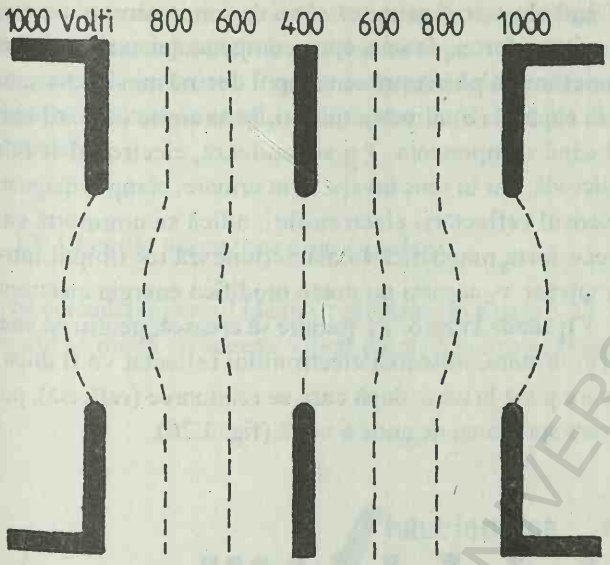


Fig. 3.25
Forma liniilor echipotențiale într-o lentilă electronică cu trei aperturi (fante)

Deci, o astfel de fantă acționează ca o lentilă electronică. Distanța focală a lentilei poate fi modificată simplu, prin modificarea potențialului electrodului ce prezintă o fantă.

Presupunem un sistem de trei electrozi cu fantă, distanțați cu 1 cm; electrozii marginali se găsesc la un potențial de 1 KV, iar electrodul interior la un potențial de 250 V. Aplicând relația (3.96) pentru un fascicul electronic cu energia de 1 KeV, ce traversează sistemul, acesta va fi focalizat pe axa sistemului, la distanța de 12 cm de electrodul central, adică sistemul de cele trei fante ce comportă ca o lentilă cu distanța focală de 12 cm. În realitate, datorită faptului că electrozii au o grosime finită, iar fanta are o lărgime "mare", pentru ca sistemul să se comporte ca o lentilă electronică cu distanța focală $f = 12$ cm, electrodul interior trebuie să se afle la un potențial de 400 V. În figura 3.25 se dă distribuția potențialului într-un sistem lentilă electronică cu trei electrozi cu fante.

3.8.2 *Oglinzi magnetice*

Dacă un electron se deplasează într-un câmp magnetic uniform $\vec{B}$, cu viteza $\vec{v}$, ce face un unghi $\alpha \neq \frac{\pi}{2}$ cu direcția câmpului, atunci traiectoria acestuia va fi o elicoidă, de rază și pas constante, ce se înfășoară în direcția câmpului $\vec{B}$.

Să presupunem cazul unui câmp magnetic neomogen, ca de exemplu cazul unui câmp magnetic produs de un solenoid care are mai multe spire la un capăt (b) decât

la celălalt (a) (fig. 3.26). Când electronul se mișcă către regiunea câmpului neuniform, apare o componentă axială a forței, de sens opus componentei axiale a vitezei $v_{||}$. Componenta $v_{||}$ se micșorează pe măsură ce câmpul devine mai intens, adică în sensul de la capătul (a) la capătul (b) al solenoidului, în anumite condiții chiar până la zero. În momentul când componenta $v_{||}$ se anulează, electronul se reîntoarce și parcurge aceeași elicoidă, dar în sens invers. Prin urmare, câmpul magnetic neuniform acționează în sensul reflectării electronului, adică se comportă ca o oglindă magnetică. Deoarece forța magnetică totală acționează tot timpul într-o direcție normală la direcția vitezei $\vec{v}$, aceasta nu poate modifica energia electronului. În aceste condiții, dacă $v_{||}$ scade la zero, $v_{\perp}$ trebuie să crească, pentru ca energia să rămână constantă. Prin urmare, mișcarea electronului reflectat va fi după o elicoidă cu raza descrescătoare până la zero, după care se reîntoarce (reflectă), parcurgând elicoida în sens invers spre zona de unde a venit (fig. 3.26).

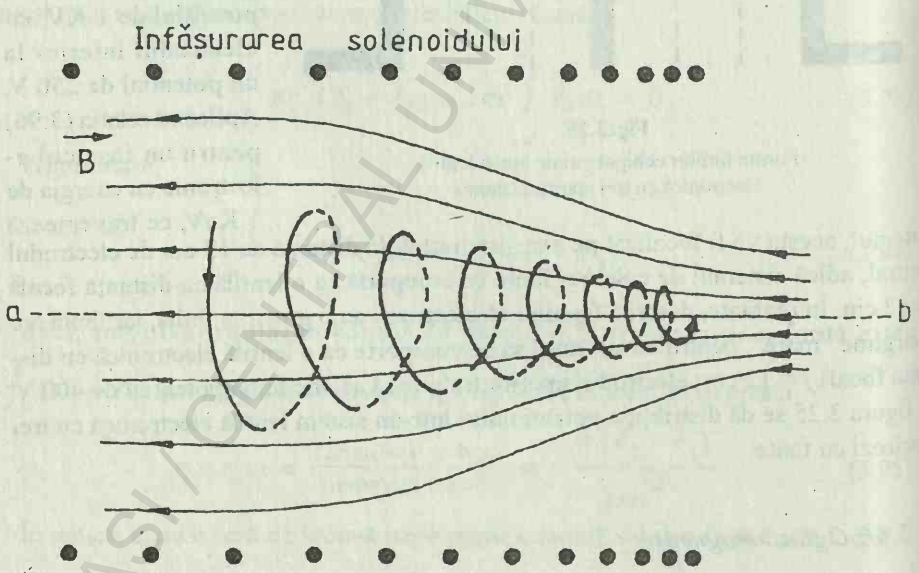


Fig. 3.26
Traiectoria unui electron într-un câmp magnetic neuniform produs de un solenoid

Dacă neuniformitatea câmpului se realizează la ambele capete ale solenoidului, electroni de o anumită energie și direcție pot fi captați în câmp și nu-l pot părăsi

decât în urma unor ciocniri cu alte particule. În acest caz, solenoidul acționează ca o trapă (butelie) magnetică. În acest mod se poate realiza confinarea electronilor sau a altor particule încărcate. Confinarea particulelor încărcate într-un volum limitat este procedeul utilizat la confinarea plasmei în instalațiile de producere a reacțiilor termonucleare.

3.8.3 *Lentile magnetice cuadrupolare*

Să considerăm cazul idealizat prezentat în figura 3.27, când toți electronii dintr-un fascicul se mișcă cu aceeași viteză paralelă la axa z, lărgimea fasciculului în direcția

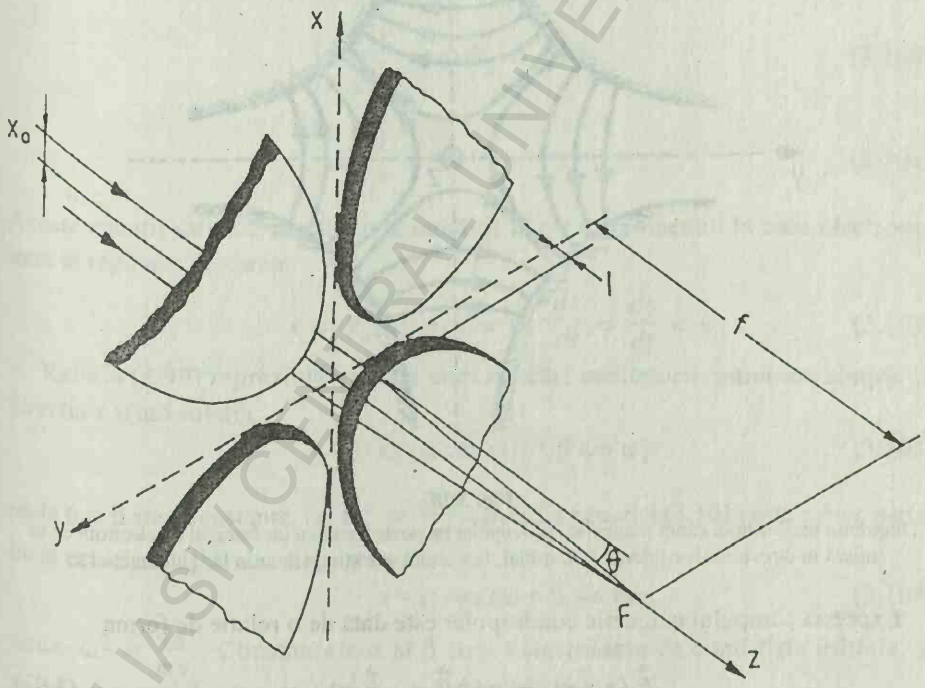


Fig. 3.27

Acțiunea de focalizare a unei lentile magnetice cuadrupolare. Electronii din fasciculul de lărgime $2x_0$, ce se deplasează în lungul axei z, sunt deflectați și focalizați într-un punct F de pe această axă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

axei x fiind $2x_0$. Fasciculul de electroni trece printr-o regiune în care câmpul magnetic este astfel încât să focalizeze fasciculul într-un punct F, la distanța *f* față de regiunea în care acționează câmpul magnetic (fig. 3.27). În aceste condiții, câmpul magnetic acționează ca o lentilă subțire din sticlă, convergentă, cu distanța focală *f*. În figura 3.28 sunt reprezentate liniile unui astfel de câmp magnetic cuadrupolar, dacă se privește din focarul F.

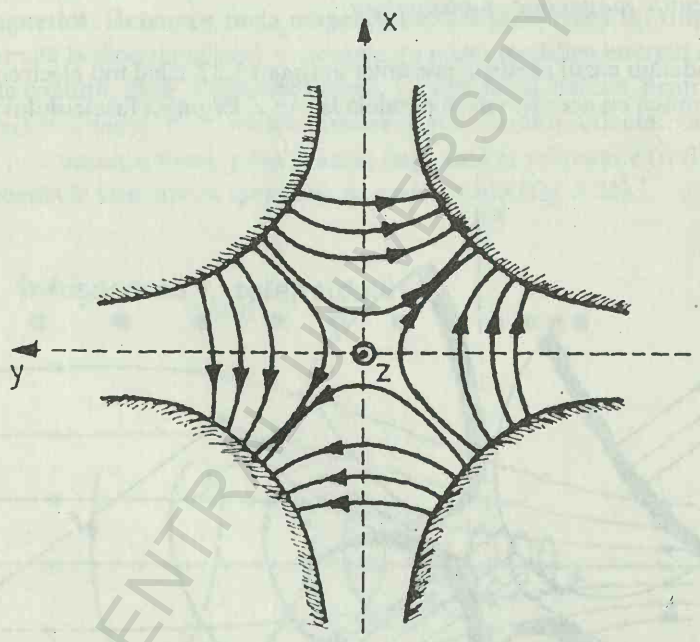


Fig. 3.28

Diagrama liniilor unui câmp magnetic cuadrupolar ce poate focaliza un fascicul de electroni ce se mișcă în direcția z, considerând că, inițial, fasciculul se extinde doar în lungul direcției x.

Expresia câmpului magnetic cuadrupolar este dată de o relație de forma:

$$\vec{B}(x,y,z) = g(b\vec{B}_y x + \vec{B}_x y), \tag{3.97}$$

unde *g* este o constantă. De obicei, un astfel de câmp se realizează între piesele polare a patru bobine și în acest caz valoarea constantei *g* depinde de intensitatea curentului prin înfășurările bobinelor, de distanța dintre piesele polare și de mărimea lor. Distanța *l* (fig. 3.27) corespunde mărimii pieselor polare în direcția z. Valoarea

câmpului $\vec{B}$ depinde de coordonata z, datorită efectelor de margine, de aceea relația (3.97) este valabilă numai în intervalul $0 < z < l$, $\vec{B}$ fiind nul pentru oricare alt z.

Ecuația de mișcare a electronului în spațiul dintre piesele polare este

$$\frac{md^2\vec{r}}{dt} = q(\vec{v} \times \vec{B}). \tag{3.98}$$

Dacă $l \ll f$, se poate considera că vectorul $\vec{v}$ rămâne neschimbat în lungul direcției z și atunci ecuația (3.98) se poate scrie desfășurat, după cele trei direcții, astfel:

$$\begin{cases} m\dfrac{d^2x}{dt^2} = -qvB_y = qvgx & (3.99) \\ m\dfrac{d^2y}{dt^2} = qvB_x = qvgy\ . & (3.100) \\ m\dfrac{d^2z}{dt^2} = 0 & (3.101) \end{cases}$$

Aceste ecuații satisfac următoarele condiții la $t = 0$, momentul la care electronul intră în regiunea de câmp:

$$x = x_o;\ z = y = 0;\ \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = 0. \tag{3.102}$$

Relația (3.99) reprezintă ecuația unei mișcări oscilatorii armonice simple în direcția x și are soluția

$$x = \alpha \cos \omega_1 t + \beta \sin \omega_1 t, \tag{3.103}$$

unde α și β sunt constante, iar $\omega_1^2 = \dfrac{qvg}{m}$. Soluția ecuației (3.101) este $z = vt$, astfel încât ecuația (3.103) se mai poate scrie

$$x = \alpha \cos \omega z + \beta \sin \omega z, \tag{3.104}$$

unde $\omega^2 = \dfrac{qg}{mv}$. Constantele α și β sunt determinate de condițiile inițiale, și anume $\alpha = x_o$ și $\beta = 0$, astfel încât relația (3.104) devine:

$$x = x_0 \cos \omega z. \tag{3.105}$$

Pentru $z = l$, când particula părăsește câmpul magnetic,

$$\frac{dx}{dz} = -\omega x_o \sin \omega l. \tag{3.106}$$

BCU "AS" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă $\omega l \ll l$, ceea ce are loc deoarece am presupus $f \gg l$, relația (3.106) se poate scrie:

$$\frac{dx}{dz} = (-\omega^2 l)\, x_o . \tag{3.107}$$

Din ecuația (3.100) rezultă că y este neschimbat peste tot. Ecuația (3.107) indică faptul că dacă electronii din fascicul se mișcă inițial paralel la axa z și la o distanță x_0, la trecerea prin câmpul magnetic, traiectoriile acestora sunt curbate cu un unghi proporțional cu x_0. Într-o primă aproximație, dacă fasciculul este monoenergetic, atunci va fi focalizat în punctul F (fig. 3.27). Deci, un câmp magnetic cu o distribuție a liniilor de câmp ca în figura 3.28 va acționa asupra unui fascicul de electroni ca o lentilă magnetică.

Distanța focală a lentilei este dată de o relație de forma:

$$f = \frac{x_o}{(\omega^2 l)\, x_o} = \frac{1}{\omega^2 l} = \frac{mv}{qgl} . \tag{3.108}$$

Dacă se face o analiză similară ca cea de mai sus pentru un fascicul de electroni prezentând extindere în direcția y, se ajunge la concluzia că acțiunea câmpului magnetic cuadrupolar este de defocalizare, deci sistemul se comportă ca o lentilă divergentă.

Pentru a realiza o mai bună focalizare a unui fascicul de electroni sau alte particule încărcate, se utilizează de obicei un sistem de două perechi de lentile magnetice cuadrupolare, situate la o distanță foarte mică, constituind ceea ce se numește un dublet cuadrupolar. Câmpul în prima lentilă focalizează fasciculul într-o direcție, iar câmpul din cea de a doua lentilă focalizează fasciculul într-o direcție perpendiculară pe prima.

Câmpul unei lentile cuadrupolare magnetice, necesar pentru focalizarea la o anumită distanță f a unui fascicul de electroni de energie E, se poate calcula cu ajutorul relației (3.108) și anume:

$$g = \frac{mv}{qfl} = \frac{\sqrt{2EM}}{qfl} \quad (T/m). \tag{3.109}$$

3.8.4 *Tipuri de microscoape electronice*

Microscoapele electronice, de diferite tipuri, utilizează fascicule de electroni rapizi în locul razelor de lumină, având în vedere comportarea ondulatorie a acestora; în locul lentilelor optice se folosesc lentile magnetice și (sau) lentile electrostatice. Puterea separatoare a unui microscop optic, ca de altfel al oricărui instru-

ment optic, este invers proporțională cu lungimea de undă a radiației utilizate. În aceste condiții, microscoapele optice pot da imagini clare ale unor obiecte de dimensiuni mai mari de 0,3 μm, sau ceva mai mici. Într-adevăr, d_{min}, distanța minimă dintre două puncte ale unui obiect care mai pot fi văzute distinct prin microscop, este dată de relația:

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2n\sin\alpha}, \qquad (3.110)$$

unde λ este lungimea de undă a radiației folosite, n indicele de refracție al mediului în care se află proba de studiat, iar α unghiul deschiderii obiectivului. Pentru apertură numerică, $A = n \sin \alpha$, rezultă $d_{min} = \lambda/2$ și dacă $\lambda = 0{,}6$ μm, rezultă $d_{min} = 0{,}3$ μm. Deoarece lungimea de undă a undei asociate electronului este mult mai mică decât a radiațiilor vizibile sau ultraviolete utilizate de microscopul optic, puterea separatoare a microscoapelor electronice este mult mai mare, de ordinul 10^{-10} m, deci se obțin distanțe de rezoluție de ordinul Å.

Din punct de vedere constructiv microscopul electronic este comparabil cu microscopul optic cu două etaje de lentile. În figura 3.29 sunt ilustrate comparativ, mersul razelor de lumină în microscopul optic (fig. 3.29 a), precum și direcțiile fasciculelor de electroni în microscopul electronic magnetic (fig. 3.29 b) și microscopul electronic electrostatic (fig. 3.29 c).

Electronii emiși de o sursă S (catod) sunt accelerați în drumul lor spre anod de o diferență de potențial și apoi focalizați prin intermediul condensorului C. Electronii din fascicul astfel focalizați, traversează obiectul R, fiind primiți de obiectivul O doar o parte din electronii incidenți, o altă parte fiind absorbiți sau difuzați, în funcție de neuniformitățile reliefului suprafeței, de compoziția chimică și structura probei. Prin obiectivul O se produce o primă imagine intermediară mărită a obiectului R, care va fi ulterior din nou mărită și proiectată prin intermediul ocularului P (lentila de proiecție) pe un ecran fluorescent. Spunem că astfel de **microscoape** lucrează **prin transmisie.**

La **microscoapele electronice prin reflexie,** formarea imaginii se bazează pe utilizarea electronilor reflectați pe suprafața probei de studiat. Schema optică a unui microscop electronic prin reflexie este principial apropiată de cea a unui microscop electronic prin transmisie. La interacțiunea cu suprafața, electronii își pierd energia în mod diferit, ceea ce va face ca fasciculul reflectat să nu fie monoenergetic și pot apare, astfel, aberații cromatice care pot limita rezoluția acestui tip de microscop. Microscopul electronic prin reflexie permite, însă, observarea celor mai mici neregularități ale suprafeței.

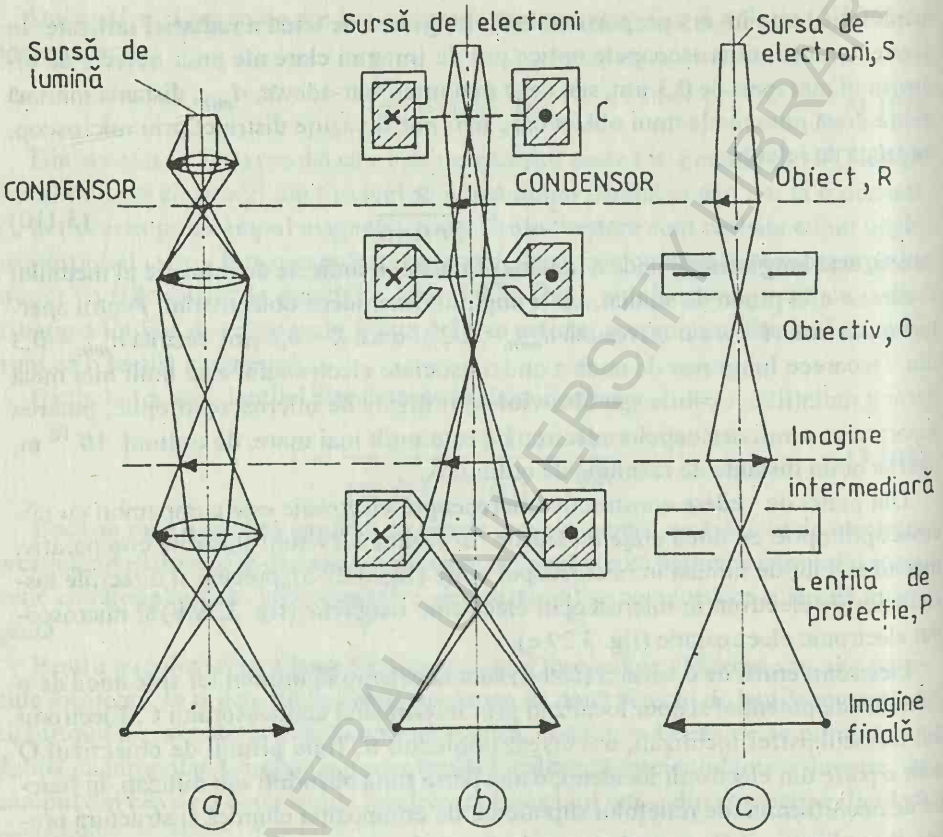


Fig. 3.29

Schema de principiu și direcția razelor de lumină, respectiv a fasciculelor de electroni în: a) microscopul optic; b) microscopul electronic magnetic; c) microscopul electronic electrostatic.

La impactul fasciculului electronic cu proba are loc o emisie de radiații X (fig. 3.30), care pot fianalizate cu ajutorul **microsondelor electronice** și care permit identificarea elementelor constituente ale probei.

Microscoapele electronice cu baleiaj (*scanning*) permit obținerea unor imagini ale topografiei și compoziției caracteristice suprafeței unor eșantioane masive, netransparente pentru fasciculul de electroni. Imaginea se obține cu ajutorul fasciculului primar de electroni, foarte îngust, care baleiază (mătură) suprafața probei, precum și cu ajutorul electronilor secundari, fie retroîmprăștiați, care creează un contrast dependent de unghiul de incidență al fasciculului și de compoziția probei.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

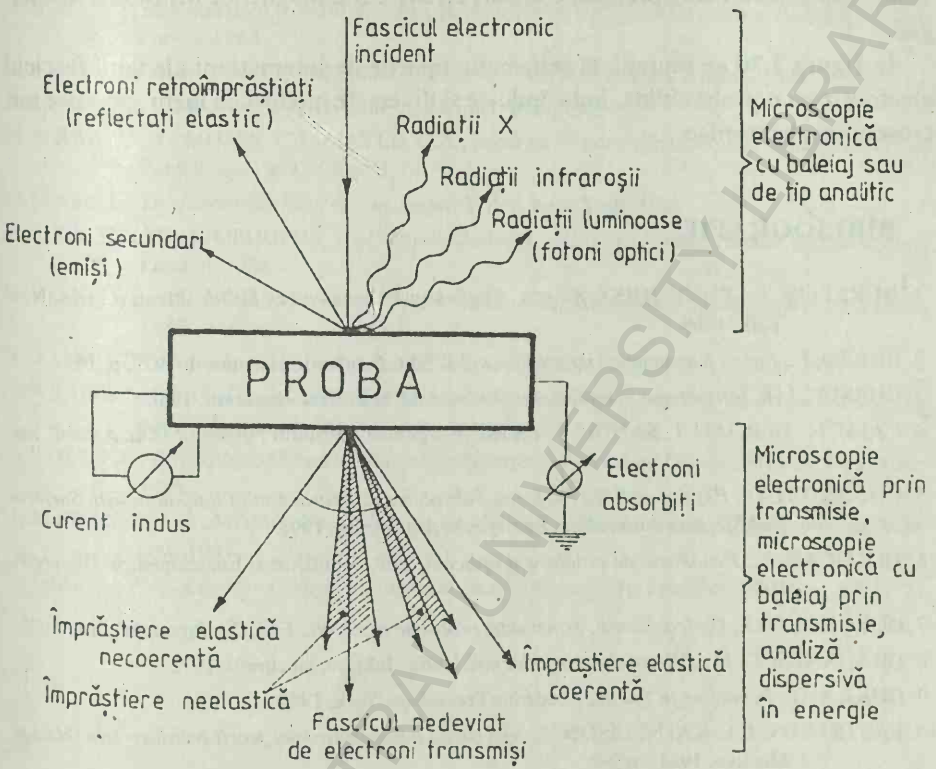


Fig. 3.30

Reprezentarea schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul de electroni cu o probă solidă. În funcție de mecanismele de interacțiune se indică diferitele moduri de lucru specifice microscopiei electronice.

În **microscoapele electronice tip "oglindă"** (*mirror*), partea principală o constituie "oglinda" electronică, care reflectă fasciculul emis de tunul electronic (sursă). Proba servește ca electrod negativ al "oglinzii" electronice. Electronii reflectați de "oglindă" vor trece ulterior prin sistemul electronooptic, formând, în final, pe un ecran, imaginea suprafeței probei, deoarece câmpul electric va avea o configurație corespunzătoare microreliefului superficial. Cu ajutorul acestor microscoape se pot obține imagini ale suprafeței substanțelor conductoare, ale structurii de domenii feromagnetice, ale distribuției câmpului magnetic pe conductori sau a câmpului electric pe semiconductori. Deci, în general, astfel de microscoape servesc pentru stu-

BUCUREȘTI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

dierea suprafețelor care prezintă câmpuri electrice sau magnetice distribuite neomogen.

În figura 3.30 se reprezintă schematic tipurile de interacțiuni ale unui fascicul electronic cu o probă solidă, indicându-se și diversele moduri de lucru specifice microscopiei electronice.

BIBLIOGRAFIE

1. BURSTEIN, E., LUNDQUIST, S., eds., *Tunneling Phenomena in Solids*, Plenum Press, New York, 1969
2. BURZO, E., *Fizica fenomenelor magnetice*, vol.I, Edit. Academiei, București, 1979, p. 101
3. BURSUC, I.D., *Introducere în optica electronică*, Edit. Științifică, București, 1968
4. CALU, N., BERDAN, I., SANDU, I., *Chimie anorganică*, Institutul Politehnic "Gh. Asachi" Iași, 1987
5. CHIAROTTI, G., *Physics of Solid Surfaces. Subvolume d: Interaction of Radiation with Surfaces and Electron Tunneeling*, Springer-Verlag, Berlin, 1995
6. DOLOCAN, V., *Fenomene de tunelare și aplicații*, Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1989
7. DOROHOI, D.O., *Optica. Teorie, experiențe, probleme rezolvate*, Edit. "Șt. Procopiu", Iași, 1995
8. DRĂGĂNESCU, M., *Electronica corpului solid*, Edit. Tehnică, București, 1972
9. DUKE, C.B., *Tunneling in Solids*, Academic Press, New York, 1969
10. EASTREBOV, L.I., KATNELISON, A.A., *Osnovi odnoelektronnoi teorii tverdovo tela* (Nauka, Moskva, 1981), p. 69
11. GHERBANOVSKI, N., STOICAN, O.S., *Electronica fizică și aplicații*, Edit. Academiei Române, București, 1994
12. GOTTLIEB, I., DARIESCU, C., DARIESCU, M.A., *Fundamentarea mecanicii cuantice*, Edit. Tehnică, Chișinău, 1994
13. GRANT, I., PHILLIPS, W.R., *Electromagnetism*, Wiley, New York, 1990
14. LANDAU, L.D., LIFȘIT, E.M., *Mecanica cuantică*, Edit. Tehnică, București, 1965
15. MANDL, F., *Quantum Mechanics*, Wiley, New York, 1992
16. MASTERTON, W.L., SLOWINSKI, E.J., STANITSKI, C.L., *Chemical Principles*, 6th ed. (Philadelphia, Saunders College Publishing, 1985) Chap. 7
17. MERCHES, I., BURLACU, I., *Applied Analytical Mechanics*, "The Voice of Bucovina Press", Iași, 1995
18. MESSIAH, A., *Mecanica cuantică*, vol. 1, Edit. Științifică, București, 1973
19. NICULA, A., CRISTEA, GH., SIMON, S., *Electricitate și magnetism*, Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1982
20. POP, V., *Bazele opticii*, Universitatea "Al.I. Cuza" Iași, 1988

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

21. REIF, F., *Fizică statistică* (Cursul de fizică Berkeley, vol.V), Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1983

22. SAH, C.T., *Fundamentals of Solid State Electronics*, World Scientific, London, 1991

23. SANDU, D.D., *Electronica fizică*, Edit. Academiei, București, 1973

24. SERWAY, R.A., MOSES, C.J., MAYER, C.A., *Modern Physics* (Philadelphia, Saunders College Publishing, 1989), Chap. 5

25. SZASZ, L., *The Electronic Structure of Atoms*, Wiley, New York, 1992

26. TUCK, B., CHRISTOPOULOS, C., *Phisical Electronics*, Edward Arnold, Hodder and Staughton, London, 1986

27. VASILIU, F., BOJIN, D., *Microscopia electronică*, Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1985

28. WANG, F.F.Y., *Introduction to Solid State Electronics*, North-Holland, Amsterdam, 1989

29. WICHMANN, E.H., *Fizica cuantică* (Cursul de fizică Berkeley, vol. IV), Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983

30. WOLF, E.L., *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1985

31. YEPIFANOV, G.I., MOMA, Yu.A., *Introduction to Solid-State Electronics*, Mir Publishers Moscow, 1984

32. ZHIGAREV, A., *Electron Optics and Electron-Beam Devices*, Mir Publishers Moscow, 1972

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

STRUCTURA ENERGETICĂ A STĂRII SOLIDE

CAPITOLUL 4

4.1 Introducere

Descrierea comportării electronilor de pe păturile electronice exterioare, complete sau incomplete, se face cu ajutorul a două teorii limită: teoria benzilor (zonelor) de energie și teoria câmpului cristalin. Teoria benzilor energetice este valabilă în cazul interacțiunilor puternice dintre atomi, electronii aparținând în mod egal tuturor vecinilor identici din prima sferă de coordinație. În cazul interacțiunilor slabe dintre atomi este valabilă teoria câmpului cristalin, care consideră electronii localizați în jurul atomilor din nodurile rețelei cristaline.

Analiza stărilor de energie ale electronilor în solide presupune utilizarea unor aproximații, care pot descrie și stări intermediare între starea de electron liber și cea de electron localizat, cum ar fi aproximația electronilor cvasiliberi.

Descrierea stărilor de energie ale electronilor în solide stă la baza înțelegerii majorității proprietăților fizice ale stării solide.

4.2 Benzi de energie

Modelul electronilor liberi al lui Sommerfeld poate explica satisfăcător o serie de proprietăți ale metalelor, cum ar fi paramagnetismul electronilor de conducție, legea Wiedemann-Franz, emisia termoelectrică etc.

Totuși, teoria electronilor liberi neglijează prezența ionilor rețelei cristaline, considerând că energia potențială în interiorul cristalului este constantă, ca și cum ionii nu ar exercita nici o influență asupra electronilor ce formează gazul electronic. Această ipoteză reprezintă o aproximație grosolană a situației reale, aproximație care determină limitări ale teoriei electronilor liberi.

Astfel, acest model nu poate răspunde la întrebarea: de ce unele corpuri cu structură cristalină asemănătoare au proprietăți electrice mult diferite? De exemplu, cuprul și diamantul: ambele au o structură cristalină cubică cu fețe centrate, parametrii

POLITEHNICA UNIVERSITY LIBRARY

de rețea fiind foarte apropiați, 3,61 Å la Cu și 3,66 Å la diamant. Primul este, însă, un excelent conductor, iar al doilea un foarte bun izolator.

Magnetorezistența măsurată experimental în cazul unor metale este mai mare (cu un factor de ordinul 10^{12} în cazul wolframului) față de cea calculată pe baza modelului electronilor liberi.

Coeficienții Hall pozitivi ai unor metale (Zn, Cd) nu pot fi explicați cu acest model.

Deficiențele modelului electronilor liberi nu pot fi înlăturate decât dacă se ia în considerație și influența potențialului periodic al rețelei cristaline. Există o serie de efecte importante în cristale care sunt legate de interacțiunea electron-electron, de care nu se ține cont în modelul electronilor liberi.

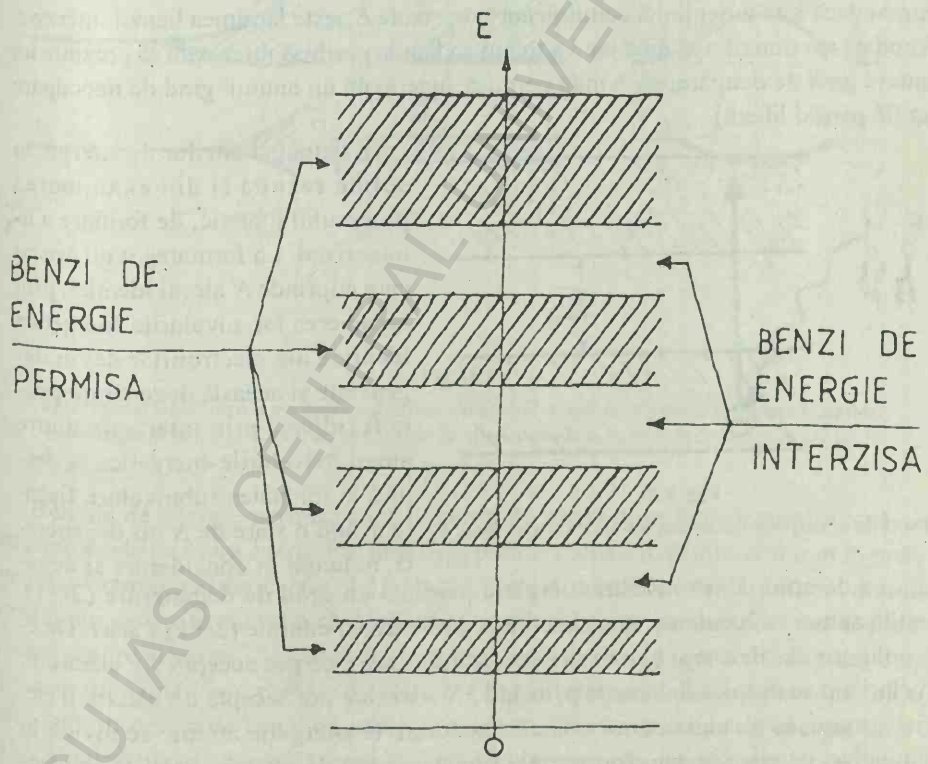


Fig. 4.1
Benzi de energie în corpul solid

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De asemenea, influența unor factori externi ca temperatura, câmpurile electrice și magnetice, iradiere etc. asupra conductivității electrice nu poate fi explicată cu modelul electronilor liberi.

Existența energiei Fermi, adică a unui nivel de energie maximă la zero absolut, cu extindere pentru o temperatură oarecare, duce la ideea unei discontinuități în spectrul energetic al electronilor. Numeroase experiențe atestă că spectrul energetic al electronilor în corpul solid este format din benzi de energie permisă și interzisă (fig. 4.1). Astfel, din experiențele de absorbție a radiației electromagnetice vizibile, se constată că pot fi absorbiți numai fotonii cu energii mai mari decât o anumită valoare de prag E_g. Acest lucru poate fi explicat cu ajutorul structurii de benzi energetice. Fotonul de energie $\hbar\omega$ (fig. 4.2) poate fi absorbit de solid, provocând tranziția unui electron dintr-o bandă permisă inferioară într-o bandă permisă superioară, numai dacă este îndeplinită condiția $\hbar\omega \geq E_g$, unde E_g este lărgimea benzii interzise. Totodată, ca tranziția să aibă loc va trebui ca banda permisă inferioară să prezinte un anume grad de ocupare, iar banda permisă superioară un anumit grad de neocupare (să fie parțial liberă).

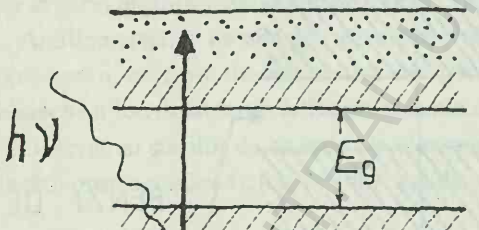


Fig. 4.2
Absorbția în corpul solid a unui foton de energie $\hbar\omega \geq E_g$

Existența benzilor de energie în solide rezultă și din examinarea procesului ipotetic, de formare a unui cristal. La formarea unui cristal care cuprinde N atomi identici, prin apropierea lor, nivelurile energetice identice ale electronilor devin degenerate și această degenerare poate fi ridicată prin interacția dintre atomi. Nivelurile energetice se despică în tot atâtea subniveluri, fiecare având o stare de N ori degenerată, neluând în considerare și degenerarea de spin. Dacă nivelul energetic prezintă un grad de degenerare $(2l+1)$, rezultă atunci că banda de energie corespunzătoare va conține $(2l+1)N$ stări. De exemplu, nivelurile s dau benzile s cuprinzând N stări, ce pot accepta $2N$ electroni; nivelurile p se despică în benzile p, având $3N$ stări care pot accepta $6N$ electroni etc. Prin urmare, la formarea unui cristal, fiecare nivel energetic atomic se divide în subniveluri de energie care formează o bandă permisă de energie, ocupată cu electroni, conform cu principiul lui Pauli. Nivelurile energetice ale electronilor periferici vor fi mai puternic despicate decât ale electronilor mai profunzi, deoarece la apropierea atomilor, mai întâi electronii periferici interacționează. Odată cu micșora-

rea distanței dintre atomi, începe și despicarea nivelurilor energetice ale electronilor mai profunzi. Aceasta face ca lărgimea benzilor de energie permisă să fie mai mare pentru electronii periferici decât pentru cei profunzi (fig. 4.3).

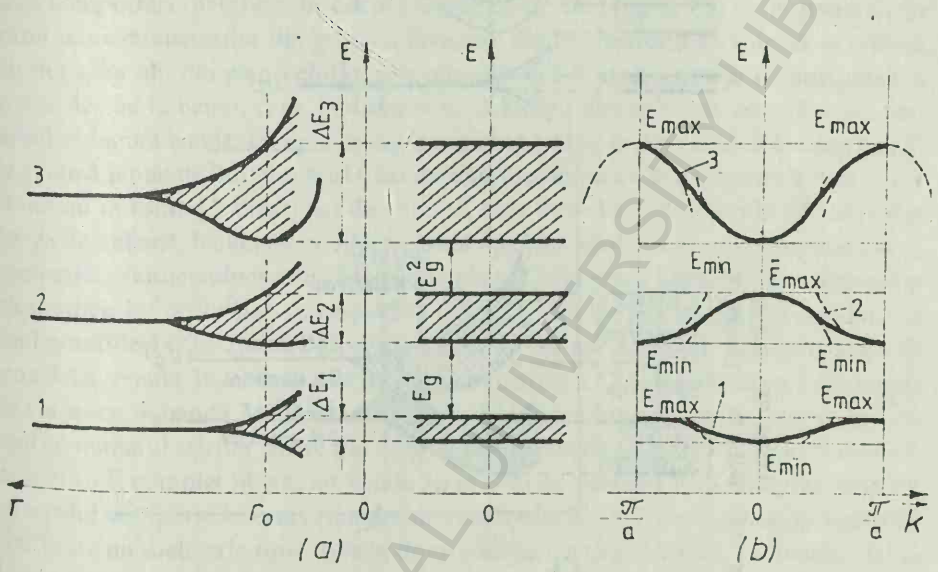


Fig. 4.3

a) Despicarea nivelurilor energetice discrete ale atomilor într-un cristal și formarea benzilor de energie permisă și interzisă; b) Curbele de dispersie ale energiei electronilor în cristal.

Benzile de energie permisă sunt separate de benzi de energie interzisă a căror lărgime scade pe scara energiilor, mai largi pentru electronii profunzi și mai înguste pentru electronii periferici (fig. 4.3). Dacă r_0 este distanța de echilibru dintre atomii cristalului, se poate constata că despicarea nivelurilor s-ar produce în mod evident numai pentru electronii 3p, 3d și 4s și electronii superiori. În figura 4.3 se arată despicarea nivelurilor energetice discrete ale atomilot unui cristal. Apare, astfel, o structură succesivă de benzi de energie permisă separate de benzi de energie interzisă. Unele benzi de energie permisă sunt complet ocupate, iar altele complet libere sau parțial ocupate. Ultima bandă de energie permisă complet ocupată se numește bandă de valență, iar următoarea bandă permisă (complet sau parțial ocupată) se numește bandă de valență.

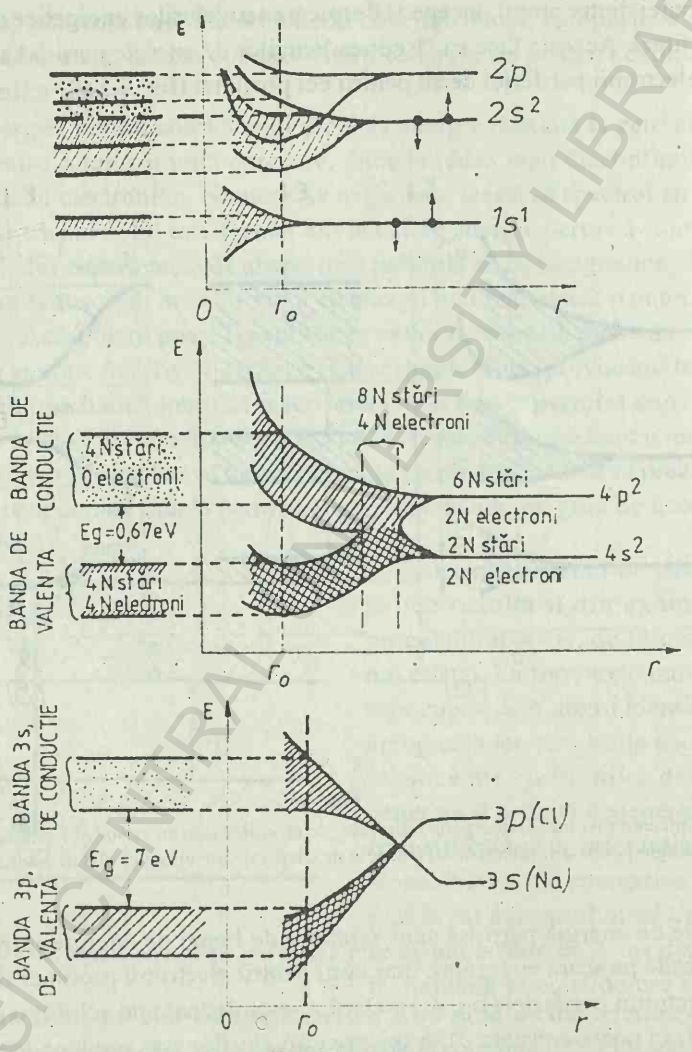


Fig. 4.4

Formarea benzilor de energie în cazul cristalelor de:
a) beriliu (Be); b) germaniu (Ge); c) clorură de sodiu (NaCl).

În figura 4.4 se ilustrează formarea benzilor de energie pentru cristalele de beriliu (Be), germaniu (Ge) și clorură de sodiu (NaCl). În cristalul de Be (fig. 4.4 a), benzile energetice care provin de la nivelurile 2s și 2p se suprapun, formând o bandă energetică hibridă; banda 2p conține $6N$ stări, iar banda 2s are $2N$ stări și,

FCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deci, banda hibridă (banda de conducție) va conține $8N$ stări; în starea liberă, atomul de Be are configurația electronică $1s^2 2s^2$ și, deci, numărul de electroni din banda hibridă va fi $n = 2N$; deci, din numărul total de $8N$ stări din banda de conducție, numai $2N$ stări sunt ocupate cu electroni, iar $6N$ stări sunt libere, ceea ce corespunde unei comportări metalice. În cazul cristalului de Ge (fig. 4.4 b) și, în general, în cazul semiconductorilor din grupa a IV-a, doi dintre electronii de valență se află pe nivelul s, iar alți doi pe nivelul p; prin apropierea a N atomi, nivelurile energetice s și p se desfac în benzi, care, la distanța de echilibru dintre atomi, se întâlnesc, formând o singură bandă, iar apoi se desfac în două benzi, în așa fel încât fiecare bandă să conțină jumătate din numărul total de stări provenite de la nivelurile s și p; cei N atomi au în total $4N$ electroni de valență, care vor ocupa toate cele $4N$ stări din banda de valență, banda de conducție fiind complet goală, ceea ce corespunde unei comportări semiconductoare. Atomii de Na și Cl, în stare liberă, au configurațiile electronice $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ și, respectiv, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, iar în starea cristalină au configurațiile $1s^2 2s^2 2p^6$ și, respectiv, $1s^2 2p^2 2p^6 3s^2 3p^6$; așa cum se observă din figura 4.4 c, banda 3s a Na se află deasupra benzii 3p a Cl și toți electronii din banda 3s vor trece în banda 3p; deoarece numărul electronilor care vin în banda 3p este egal cu numărul stărilor libere din această bandă rezultă că banda 3s (banda de conducție) va fi complet liberă, iar banda 3p (banda de valență) va fi complet ocupată; intervalul energetic interzis (banda interzisă) este $E_g = 7$ eV și, deci, cristalul de NaCl este un dielectric tipic; banda de conducție conține $2N$ stări, iar banda de valență $6N$ stări, care sunt complet ocupate cu cei $6N$ electroni de valență ai atomilor de Na și, respectiv, Cl.

Din cele de mai sus rezultă că ocuparea cu electroni a benzilor permise nu poate fi corelată direct cu ocuparea nivelurilor atomice din care provin aceste benzi. Acest lucru se datorește suprapunerii parțiale a unor benzi care provin de la niveluri diferite, 4s cu 3d și, respectiv, 3d cu 3p (fig. 4.4).

Structura concretă a diagramei energetice a unui corp solid depinde de natura atomilor constituenți și de distanța dintre acestia. Modificarea distanțelor interatomice, datorită modificării temperaturii sau acțiunii unor forțe mecanice, poate duce la modificarea lărgimii benzilor de energie permisă sau interzisă. Lărgimea benzilor de energie nu depinde de numărul de atomi pe care îi conține cristalul, ci numai de natura atomilor și distanța interatomică. Într-o bandă permisă vor fi de două ori mai multe niveluri energetice pentru un eșantion de volum $2V$, față de un eșantion cu volum V al aceleași substanțe; toate aceste niveluri se vor găsi în aceeași lărgime a benzii. Dacă prin modificarea volumului cristalului se modifică numărul atomilor, lărgimea benzilor permise nu se modifică, ci doar densitatea nivelurilor permise crește la creșterea volumului. De aceea, cu cât volumul corpului este mai mare, cu

atât nivelurile energetice permise vor fi mai dese, fără ca prin aceasta să se modifice structura benzilor energetice, lărgimea si poziția lor relativă.

Din cele de mai sus rezultă că despicarea (desfacerea) nivelurilor energetice ale atomilor într-un solid constituie un efect cuantic caracteristic sistemelor microscopice care interacționează între ele. Din despicarea nivelurilor discrete ale atomilor rezultă benzi (zone) de energie permisă pentru corpul solid, despărtite de benzi (zone) interzise.

4.3 Clasificarea corpurilor solide. Metale, dielectrici, semiconductori

Structura de benzi (zone) energetice se formează, în principiu, la fel pentru toate cele trei categorii de corpuri solide, deosebirea dintre acestea fiind dată de modul cum are loc ocuparea cu electroni a celor două benzi permise principale, de valență si de conducție.

Fie NsZ numărul de electroni ai unui corp solid, unde N este numărul celulelor cristaline elementare ale cristalului, s numărul atomilor într-o celulă elementară, iar Z numărul electronilor din atom (numărul atomic). Considerăm starea sistemului cu cea mai joasă energie, la $T = 0$ K. Conform principiului lui Pauli, vor exista $\frac{NsZ}{2}$ stări cuantice care pot fi ocupate cu electroni (fiecărei stări cuantice revenindu-i câte doi electroni cu spini opuși). În ce priveste gradul de ocupare al acestor stări cuantice, se pot distinge două situații:

A) Electronii ocupă complet un număr de benzi energetice, astfel încât cel mai înalt nivel energetic ocupat cu electroni coincide cu marginea superioară a ultimei benzi de energie permise ocupate. Următoarea bandă de energie permisă este separată de ultima bandă permisă ocupată printr-o bandă interzisă (fig. 4.5 a). În acest caz, un câmp electric de valori obisnuite nu poate să treacă electronii pe stările energetice mai înalte din banda superioară permisă, datorită benzii interzise. Aceasta înseamnă că nu este posibilă aparitia unui curent electric si corpul se comportă ca un dielectric (izolator).

B) Electronii ocupă si stări energetice situate în ultima bandă energetică permisă, numai că gradul de ocupare este partial; ultimul nivel ocupat la 0 K va fi chiar nivelul Fermi (fig. 4.5 b). Dacă se aplică corpului un câmp electric, chiar de valoare mică, electronii pot trece în alte stări cuantice mai înalte, neocupate, din cadrul aceleeași benzi permise. Prin urmare, este posibilă apariția unui curent electric si corpul se comportă ca un metal.

BUCUREȘTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă $\frac{NsZ}{2}$ este numărul total de stări cuantice ce pot fi ocupate și considerăm cazul unui cristal cu câte un atom în celula elementară ($s = 1$), numărul benzilor ocupate cu electroni este $\frac{NZ}{2N} = \frac{Z}{2}$ (împărțim prin N datorită degenerării si rezultă atunci că, din cele $\frac{NZ}{2}$ stări cuantice permise, rezultă $\frac{Z}{2}$ benzi energetice permise).

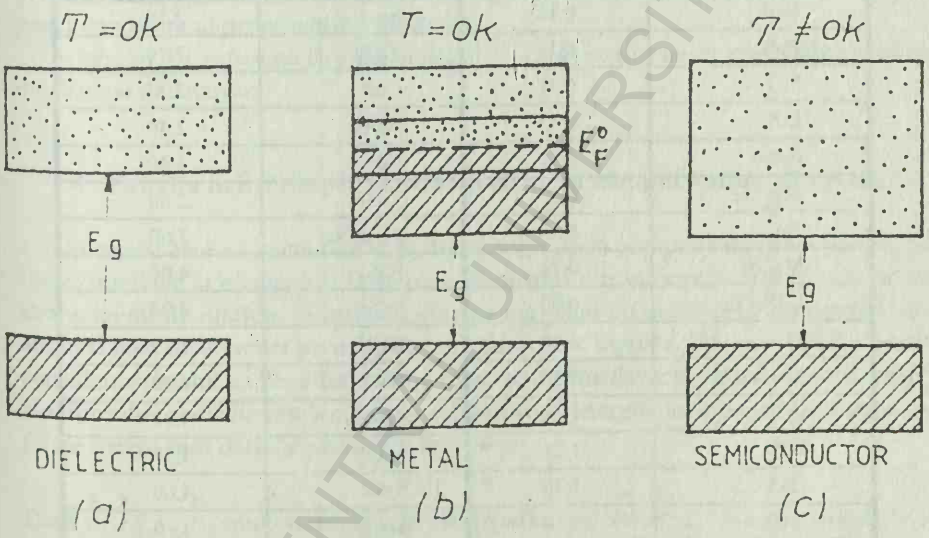


Fig. 4.5
Modele de bandă pentru dielectrici (a), metale (b) și semiconductori (c)

Dacă numărul atomic Z este un număr impar, rezultă că există totdeauna o bandă de energie permisă care nu este complet ocupată și, prin urmare, cristalul respectiv este un metal. Din această categorie fac parte metalele monovalente: Li, Na, K, Cs, Rb – metale alcaline, Cu, Ag, Au - metale nobile. Aceste metale au un singur electron de valență, deci ultima bandă energetică permisă va fi pe jumătate goală. Tot din această categorie fac parte și metalele trivalente ca Al, Ga, In.

Dacă Z este un număr par, ar rezulta pentru cristal o comportare dielectrică. Această afirmație nu este întotdeauna valabilă. În unele cazuri poate avea loc o suprapunere a unor benzi energetice. În aceste situații este posibilă o conductie electrică

mixtă, determinată atât de electroni, cât și de goluri. Corpurile solide cu conducție mixtă, cum este cazul elementelor pentavalente (Sb, Bi), se numesc semimetale. Aceste elemente cristalizează în sistemul romboedric, existând câte doi atomi pe celula elementară. Prin urmare, numărul benzilor ocupate cu electroni este un număr întreg. Totuși, aceste elemente nu sunt dielectrici datorită suprapunerii unor benzi de energie, ceea ce duce la apariția unei benzi permise parțial ocupate.

Tabelul 4.1 Lărgimea benzii interzise, E_g, la unele corpuri solide la 300K

Material	E_g (eV)	Material	E_g (eV)
InSb	0,18	Se	2,10
PbSe	0,25	ZnTe	2,10
PbTe	0,31	GaP	2,24
InAs	0,33	AlAs	2,40
CdSb	0,50	CdS	2,40
Mg_2Ge	0,60	ZnSe	2,60
Ge	0,68	$ZnIn_2Se$	2,60
Mg_2Si	0,70	BaS	4,00
$CdIn_2Te_4$	0,90	SrTe	4,00
Si	1,10	Al_2S_3	4,10
Sb_2Se_3	1,20	BaO	4,20
InSe	1,20	Sb_2O_3	4,20
InP	1,25	SnO_2	4,30
GaAs	1,40	SrSe	4,60
AlSb	1,50	MgTe	4,70
GaTe	1,50	SrS	4,80
As_2Se_3	1,70	Al_2O_3	> 5,00
CdSe	1,70	MgSe	5,60
GaSe	2,00	SrO	5,80
Cu_2O	2,00	NaCl	9,00

Cristalele cu o structură complexă a rețelei și, în special, cele cu atomi diferiți în celula elementară, prezintă benzi energetice separate și se comportă ca dielectrici. De exemplu: S, C; cristalele ionice: KCl, NaCl, LiF, NaF s.a.

Din cele de mai sus rezultă că, la temperatura zero absolut, toate corpurile solide se comportă fie ca metale, fie ca dielectrici (și semiconductorii puri). La temperaturi $T \neq 0$ K, în cazul unor dielectrici cu lărgimea benzii interzise mică ($E_g \leq$ 2-3 eV), electronii din banda de valență pot fi excitați termic în banda de conducție, unde

există niveluri libere, pe care ei pot trece sub acțiunea câmpului electric. Prin acest proces, banda de conducție a devenit parțial ocupată, iar banda de valență a devenit parțial liberă, stările electronice rămase libere participând și ele la conducție. Cristalul are o conductivitate electrică finită, care crește rapid cu creșterea temperaturii și este considerat semiconductor.

Prin urmare, deosebirea esențială dintre izolatori și semiconductori constă în lărgimea benzii interzise, mai mare la izolatori și mai mică la semiconductori. Deși această clasificare a corpurilor solide pare convențională, ea este justificată de comportarea complet diferită a celor două categorii de substanțe și, în primul rând, din punct de vedere al proprietăților electrice.

În tabelul 4.1 este dată lărgimea benzii interzise pentru unele materiale semiconductoare și dielectrice.

4.4 Ecuația Schrödinger pentru electron în câmpul ionilor din rețea

Un cristal este un sistem cuantic, format din două componente aflate în interacțiune: nucleele și electronii. Deoarece electronii din interiorul atomilor sunt mai strâns legați de nucleu, ei interacționează mai slab cu electronii interiori ai altor atomi și apar niște benzi permise de energie relativ înguste. Din acest motiv putem considera cristalul ca fiind format din electronii păturilor exterioare și restul ionic al atomilor din nodurile rețelei. Stările staționare și energia corespunzătoare unui astfel de sistem sunt date de ecuația Schrödinger:

$$H\psi = E\psi . \tag{4.1}$$

Dacă $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n$ sunt coordonatele electronilor, iar $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots, \vec{R}_n$ coordonatele ionilor, hamiltonianul sistemului va cuprinde energiile:

a) energia cinetică a electronilor,

$$E_{c_i} = \sum_{i=1}^{n} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \right); \tag{4.2}$$

b) energia cinetică a ionilor,

$$E_{c_j} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \right); \tag{4.3}$$

c) energia potențială de interacțiune dintre electroni,

$$W_i = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} W(\vec{r}_i - \vec{r}_\alpha); \tag{4.4}$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

d) energia potențială de interacțiune dintre ioni,

$$W_j = \frac{1}{2}\sum_{j,\beta} W(\vec{R}_j - \vec{R}_\beta); \tag{4.5}$$

e) energia potențială de interacțiune electron-ion,

$$U_{i,j} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} U(\vec{r}_i - \vec{R}_j). \tag{4.6}$$

Ecuația Schrödinger (4.1) cu valorile energiilor specificate este, practic, imposibil de rezolvat, deoarece cuprinde un număr extrem de mare de variabile. De exemplu, pentru un număr N de atomi dintr-un cristal, cu numărul atomic Z, ecuația lui Schrödinger va cuprinde $3(Z + 1)N$ variabile. Rezolvarea ecuației Schrödinger cu un număr atât de mare de variabile se poate face recurgând la anumite metode aproximative. Dintre acestea, amintim: aproximația adiabatică și aproximația unielectronică.

În cele ce urmează vom considera cazul mișcării unui electron în câmpul periodic al cristalului și ne propunem să determinăm spectrul energetic al acestuia. Există mai multe metode de calcul al spectrului energetic al electronului în cristal și anume: metoda Kronig-Penney, metoda electronilor strâns legați, metoda electronilor cvasiliberi, metoda electronilor liberi.

În aproximația electronilor strâns legați de nucleu se consideră influența potențialului periodic al rețelei asupra mișcării electronilor în atom. Această aproximație dă rezultate satisfăcătoare pentru electronii de pe nivelurile energetice interioare asupra cărora nu se resimte influența atomilor vecini. Aproximația electronilor slab legați (cvasiliberi) se aplică satisfăcător la electronii de conducție din metale, precum și la semiconductori cu benzi neocupate. În acest caz se cere ca fluctuațiile potențialului cristalin să fie mai mici decât energia cinetică a electronilor în benzile respective.

Aproximația electronilor liberi presupune potențialul cristalin identic nul și descrie bine structura energetică a metalelor.

Nici una din aproximațiile menționate nu poate fi utilizată pentru descrierea cantitativă a stării electronului în cristalele reale, deci pentru determinarea precisă (cantitativă) a diagramei energetice și a funcțiilor de undă pentru electronii de conducție. Lipsa unei expresii analitice pentru potențialul periodic al rețelei, $U(r)$, face foarte dificil calculul benzilor de energie pentru cazurile concrete ale diverselor elemente chimice. Modelele indicate dau numai o ilustrare calitativă, acceptabilă concluziilor generale asupra mișcării electronului în câmpul periodic al rețelei. Cu toate acestea, au fost elaborate metode de calcul al structurii de benzi (zonale) a corpului solid,

cum ar fi: metoda celulară Wigner-Seitz, metoda undelor plane ortogonalizate (UPO), metoda perturbației $\vec{K} \cdot \vec{p}$, metoda pseudopotențialului etc. Metoda UPO și a perturbației se folosesc în special pentru a descrie spectrul energetic al metalelor.

4.5 Aproximația electronilor strâns legați (localizați)

Ecuația Schrödinger pentru un electron ce se deplasează într-o rețea cristalină cu potențialul periodic $U(\vec{r})$ este de forma:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0, \tag{4.7}$$

unde E este energia totală a electronului.

Soluția acestei ecuații este funcția Bloch:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \tag{4.8}$$

unde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ este o funcție periodică, având periodicitatea rețelei.

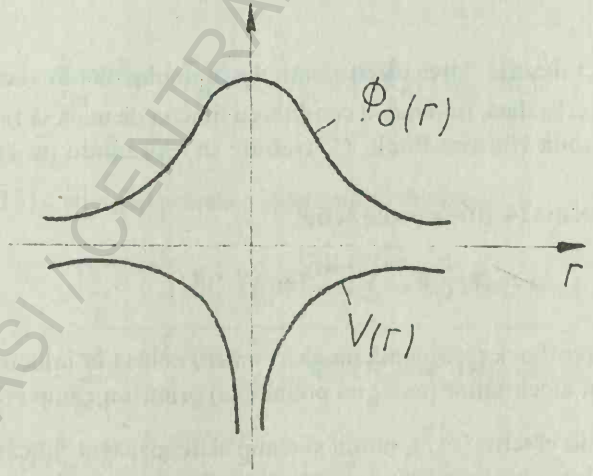


Fig. 4.6

Forma funcției $\Phi_{n}(\vec{r})$ și a potențialului $V(\vec{r})$ pentru un atom izolat.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În metoda electronilor strâns legați sau metoda legăturii tari, se consideră că starea electronului în cristal este determinată de starea electronului liber modificată de acțiunea potențialului cristalin. Funcția de undă ce descrie starea electronului în cristal se construiește ca o suprapunere de funcții de undă atomice, centrate pe atomi diferiți.

Dacă $\Phi_{\alpha}(\vec{r})$ este funcția de undă a electronului dintr-un atom (ion) izolat, atunci aceasta satisface ecuația Schrödinger de forma:

$$\nabla^2\Phi_{\alpha}(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}[E_{\alpha} - V(\vec{r})]\Phi_{\alpha}(\vec{r}) = 0. \qquad (4.9)$$

$V(\vec{r})$ este potențialul central simetric al ionului izolat, iar E_{α} energia stării considerate a electronului în atomul izolat.

Forma funcției $\Phi_{\alpha}(\vec{r})$ și a potențialului $V(\vec{r})$ este dată în figura 4.6.

În atomul aflat într-o rețea cristalină, energia E_{α} a electronului este multiplu degenerată; nivelul energetic E_{α} se despică, formând o bandă energetică, degenerarea ridicându-se cel puțin parțial, datorită interacțiunii dintre atomi.

Prin urmare, funcția de undă ce descrie starea electronului în cristal se poate reprezenta ca o combinație liniară a funcțiilor de undă nedegenerate:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n C_n \Phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{a}_n), \qquad (4.10)$$

unde $\Phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{a}_n)$ descrie starea electronului din atomul izolat în vecinătatea nodului n din rețeaua cristalină. Impunând condiția ca funcția de undă să fie de tip Bloch, în acord cu metoda Hartree-Fock, C_n trebuie să reprezinte un factor de fază, $C_n = e^{i\vec{k}\vec{a}_n}$, și relația (4.10) se poate scrie:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n}\Phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{a}_n). \qquad (4.11)$$

Metoda Hartree-Fock (problema unielectronică) constă în înlocuirea câmpului de interacțiune al electronilor (energiei potențiale) printr-un câmp efectiv exterior, de potențial mediu efectiv $U(\vec{r})$, numit și câmp selfconsistent. În câmpul selfconsistent, fiecare electron se mișcă independent, sau în câmpul selfconsistent fiecare electron se mișcă într-un potențial selfconsistent, rezultat prin medierea interacțiunii cu toți ceilalți electroni din cristal. În aceste condiții, funcția de undă unielectronică satisface ecuația Schrödinger de forma:

$$\nabla^2 \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Phi_o(\vec{r} - \vec{a}_n) + \frac{2m}{\hbar^2} | E - U(\vec{r}) | \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Phi_o(\vec{r} - \vec{a}_n) = 0. \quad (4.12)$$

Valoarea proprie a energiei E se poate determina din:

$$E = \frac{\int \psi^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r})\, d\Omega}{\int \psi^*(\vec{r})\, \psi(\vec{r})\, d\Omega}. \quad (4.13)$$

Ținând cont de expresia ecuației Schrödinger (4.12), pentru cantitatea de sub integrală de la numărător rezultă:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Phi_o(\vec{R}_n) = | E_o + U(\vec{r}) - V(\vec{R}_n) | \cdot \quad (4.14)$$

$$\cdot \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Phi_o(\vec{R}_n),$$

unde expresia din membrul drept s-a obținut calculând pe $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi_o$ din (4.9) și anume:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi_o(\vec{R}_n) = | E_o - V(\vec{R}_n) | \Phi_o(\vec{R}_n);$$

prin $\vec{R}_n$ s-a notat: $\vec{R}_n = \vec{r} - \vec{a}_n$.

Expresia (4.13) a energiei proprii a electronului devine:

$$E = \frac{\int \sum_n e^{-i\vec{k}\vec{a}_n} \Phi_o^*(\vec{R}_n)\, E_o \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Phi_o(\vec{R}_n)\, d\Omega}{\sum_{m,n} e^{-i|\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)|} \int \Phi_o^*(\vec{R}_m)\, \Phi_o(\vec{R}_n)\, d\Omega} +$$

$$+ \frac{\sum_{m,n} e^{-i|\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)|} \int \Phi_o^*(\vec{R}_m) | U(\vec{r}) - V(\vec{R}_n) | \Phi_o(\vec{R}_n)\, d\Omega}{\sum_{m,n} e^{-i|\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)|} \int \Phi_o^*(\vec{R}_m)\, \Phi_o(\vec{R}_n)\, d\Omega} =$$

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$= E_o + \frac{\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \int \Phi^*_o(\vec{r}) \mid U(\vec{r}) - V(\vec{R}_n) \mid \Phi_o(\vec{R}_n)\, d\Omega}{\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \int \Phi^*_o(\vec{r})\, \Phi_o(\vec{R}_n)\, d\Omega} \tag{4.15}$$

În (4.15) s-a ținut cont de faptul că într-un cristal ideal, nodurile m și n fiind echivalente, energia nu depinde separat de m și n, ci numai de diferența lor și, deci, pentru $m = 0$, $\vec{R}_m = \vec{r}$ (nod în originea axelor de coordonate). În ipoteza că se poate neglija acoperirea funcțiilor de undă chiar pentru nodurile imediat vecine (condiția de ortonormare),

$$\int \Phi^*_o(\vec{r})\, \Phi_o(\vec{R}_n)\, d\Omega = \delta_{0n} = \begin{cases} 0, & n \neq 0 \\ 1, & n = 0 \end{cases}.$$

Pentru $n = 0$ vom avea:

$$\int \Phi^*_o(\vec{r}) \mid U(\vec{r}) - V(\vec{r}) \mid \Phi_o(\vec{r})\, d\Phi =$$

$$= \int \left|\Phi_o(\vec{r})\right|^2 \mid U(\vec{r}) - V(\vec{r}) \mid d\Phi = -E(0) \tag{4.16}$$

Integrala din (4.16) se numește integrală de câmp cristalin. Semnul negativ din (4.16) se explică prin aceea că pentru doi atomi vecini, potențialul selfconsistent $U(\vec{r})$ este negativ și mai mare în valoare absolută decât potențialul central simetric $V(\vec{r})$ al atomului izolat.

Pentru $n \neq 0$,

$$\int \Phi^*_o(\vec{r}) \mid U(\vec{r}) - V(\vec{R}_n) \mid \Phi_o(\vec{R}_n)\, d\Phi = -I_n. \tag{4.17}$$

Integrala din (4.17) se numește integrală de interacțiune.

În general, expresia energiei E devine:

$$E = E_o - E(0) - \sum_n I_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n}. \tag{4.18}$$

Dacă $\Phi_o(\vec{r})$ se referă la starea s a electronului, atunci integrala I_n depinde numai de distanța dintre nodul din origine și nodul situat în prima sferă de coordinație și pentru energia E se obține:

$$E = E_o - E(0) - I \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n}. \tag{4.19}$$

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

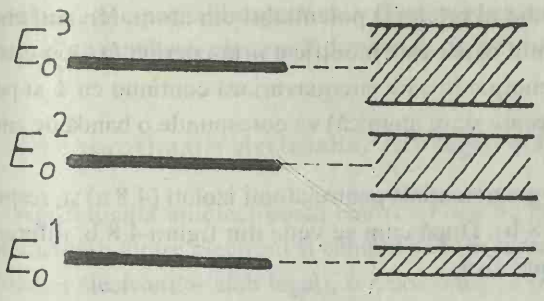


Fig. 4.7

Degenerarea nivelurilor energetice discrete E_{o_i} din atomii izolați în benzi de energie pentru atomii din cristal

Astfel se obține energia electronului în aproximația legăturilor tari, în funcție de energia electronului în atomul izolat E_{o_i}, la care se adaugă unele corecții datorate acțiunii potențialului periodic al rețelei. Mărimea termenilor de corecție depinde de gradul de suprapunere al funcțiilor de undă ale atomilor vecini și de diferența din-

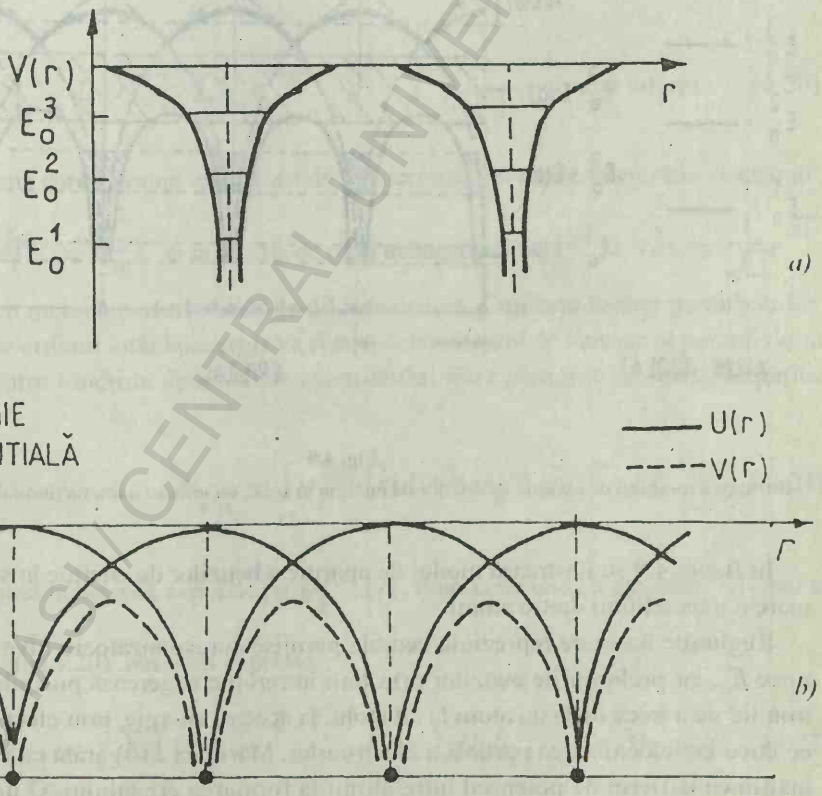


Fig. 4.8

Energia potențială pentru atomii izolați (a) și, respectiv, pentru atomii din cristal (b)

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

tre mărimea potențialului periodic al rețelei și potențialul din atom. Nivelul energetic E_0 al electronului din atomul izolat este modificat prin energia $E(0)$ în cristal și degenerează într-o bandă de energie în care energia variază continuu cu k și pentru fiecare valoare E_0 (pentru fiecare stare atomică) va corespunde o bandă de energie (fig. 4.7).

În figura 4.8 se prezintă energia potențială pentru atomi izolați (4.8 a) și, respectiv, pentru atomii din cristal (4.8 b). După cum se vede din figura 4.8 b, diferența $\delta = U(r)-V(r)$ este întotdeauna negativă.

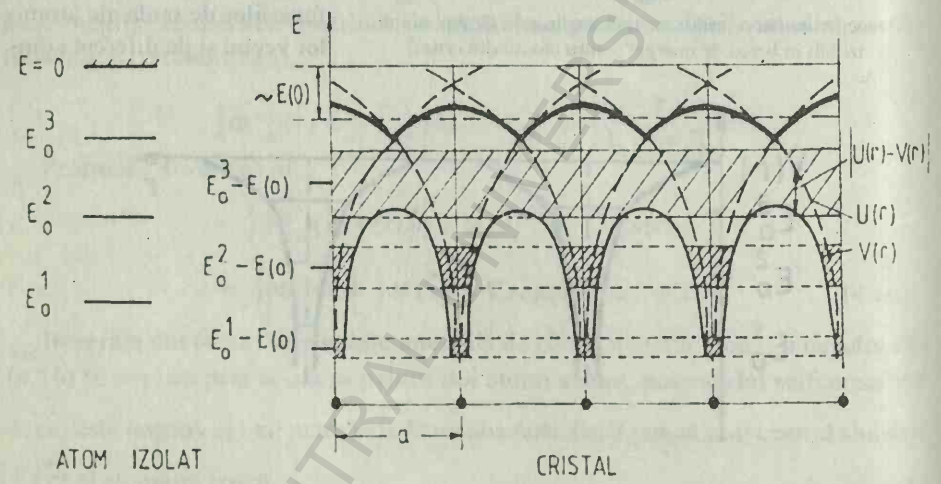


Fig. 4.9

Ilustrare a modului de apariție a benzilor de energie în solid, ca urmare a interacțiunii dintre atomi

În figura 4.9 se ilustrează modul de apariție a benzilor de energie în solid, ca urmare a interacțiunii dintre atomi.

Regiunile hașurate reprezintă benzile permise corespunzătoare nivelurilor atomice E_0, iar prelungirile benzilor prin linii întrerupte sugerează posibilitatea electronilor de a trece de la un atom la alt atom, la aceeași energie, prin efect tunel, ceea ce duce la delocalizarea parțială a electronilor. Mărimea $E(0)$ arată cu cât a scăzut înălțimea barierei de potențial între atomi la formarea cristalului. O delocalizare completă are loc pentru electronii din banda formată deasupra barierelor de potențial, acești electroni fiind colectivizați. Această bandă se numește de conducție. La

metale ea este parțial ocupată, de exemplu în cazul Na, K, Cs, Li, Rb, aceasta este ocupată pe jumătate, electronii provenind de pe nivelul atomic $3s^1$.

4.6 Aproximația electronilor slab legați (cvasiliberi, colectivizați)

Aproximația unielectronică Hartree-Fock nu face nici o precizare asupra tăriei interacțiunii dintre electroni și câmpul selfconsistent în care se mișcă. Încazul aproximației electronilor slab legați, se presupune că potențialul periodic selfconsistent al rețelei cristaline $U(r)$ este slab. Prin urmare, $U(r)$ se poate considera ca o perturbație care afectează starea electronului liber. Pe baza acestei ipoteze, se poate dezvolta potențialul rețelei cristaline în serie Fourier, după vectorii rețelei reciproce $\vec{K}_g$:

$$U(\vec{r}) = \sum_g U_g e^{i\vec{K}_g\vec{r}}, \quad g = g_1, g_2, g_3 - \text{numere întregi} \qquad (4.20)$$

Problema care se pune este aceea de a determina corecțiile la energia electronului liber, $E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$ și la funcția de undă nedegenerată $\psi_{\vec{k}}^{(0)} = (\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Vom aplica metoda perturbațiilor de diferite ordine. Conform teoriei perturbațiilor, corecția de ordinul întâi la energie va fi dată de elementul de matrice al potențialului periodic între funcțiile de undă ale electronului liber pentru două stări energetice distincte:

$$U_{\vec{k}';\vec{k}} = \int_\Omega \psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r})\, U(\vec{r})\, \psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r})\, d\vec{r}. \qquad (4.21)$$

Înlocuind în această expresie pe $\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r})$, funcția de undă a electronului liber și pe $U(\vec{r})$ din (4.20), obținem expresia:

$$U_{\vec{k}';\vec{k}} = \frac{1}{\Omega}\sum_g \int_\Omega U_g e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{k}_g)\vec{r}}\, d\vec{r} = \sum_g U_g \delta_{\vec{k};\vec{k}+k_g} = U_{\vec{k}-\vec{k}} \qquad (4.22)$$

Elementul matriceal diagonal $U_{\vec{k},\vec{k}} = U_0$ este independent de vectorul de undă

$\vec{k}$ și reprezintă chiar corecția la energie de ordinul întâi. Energia electronului în cristal are valoarea:

$$E_K = E_K^{(0)} + U_0 . \tag{4.23}$$

Dar U_0 este negativ ($U_0 < 0$), deoarece energia unui electron în cristal este mai mică decât cea a unui electron liber. Deci, corecția de ordinul întâi nu produce decât o deplasare a nivelurilor energetice ale electronilor. Prin urmare, U_0 reprezintă energia necesară pentru a scoate din cristal electronul situat pe nivelul de energie minimă al benzii permise. Cu ajutorul lui U_0 se poate defini lucrul de extracție (de ieșire) al electronului din cristal, ca fiind diferența dintre $|U_0|$ și energia Fermi: $\Phi = |U_0| - E_F$.

Pentru a calcula corecția de ordinul doi la energie, vom aplica teoria perturbațiilor pentru stări degenerate, luând funcția de undă neperturbată (a electronului într-un atom izolat) ca o combinație liniară a funcțiilor $\psi_{\vec{k}}^{(0)}$ și $\psi_{\vec{k}+\vec{k}_g}^{(0)}$, care sunt unde plane și nu funcții Bloch și care corespund la aceeași valoare a energiei:

$$\Phi_{\vec{k}}^{(0)} = \alpha_1 \psi_{\vec{k}}^{(0)} + \alpha_2 \psi_{\vec{k}+\vec{k}_g}^{(0)} . \tag{4.24}$$

În aceste condiții, ecuația Schrödinger devine:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Phi_{\vec{k}}^{(0)} = E_k \Phi_{\vec{k}}^{(0)} . \tag{4.25}$$

Se înmulțește succesiv la stânga membrul întâi cu $\psi^{*(0)}_{\vec{k}}$ și, respectiv, cu $\psi^{*(0)}_{\vec{k}+\vec{k}_g}$ și după integrare pe tot volumul cristalului, în spațiul reciproc, se obține:

$$\begin{cases} \alpha_1 (E_k^{(0)} - E_k + U_0) + \alpha_2 U_g = 0 \\ \alpha_1 U_g + \alpha_2 \left[E_{k+k_g}^{(0)} - E_k + U_0 \right] = 0 \end{cases} \tag{4.26}$$

unde am notat:

$$U_{\vec{K},\vec{K}+\vec{K}_g} = U_{\vec{K}+\vec{K}_g,\vec{K}} = U_g .$$

Un astfel de sistem de ecuații omogene admite soluții nebanale, dacă determinantul coeficienților lui α_1 și α_2 este nul:

$$\begin{vmatrix} E_k^{(0)} - E_K + U_0 & U_g \\ U_g & E_{K+K_g}^{(0)} - E_k + U_0 \end{vmatrix} = 0 . \tag{4.27}$$

Dacă se consideră $U_0 = 0$, se obține pentru E_K o ecuație de gradul doi, cu soluțiile:

$$E_K = \frac{\left[E_K^{(0)} + E_{K+K_g}^{(0)}\right] \pm \sqrt{\left[E_K^{(0)} - E_{K+K_g}^{(0)}\right]^2 + 4\left|U_g\right|^2}}{2}. \quad (4.28)$$

Din relația (4.28) rezultă că apar două domenii de variație a energiei cu $\vec{k}$, $E_K(+)$ și $E_K(-)$. Aceste domenii sunt despărțite printr-un interval de valori energetice interzise:

$$E_k(+) - E_k(-) = \sqrt{\left[E_k^{(0)} - E_{k+k_g}^{(0)}\right]^2 + 4\left|U_g\right|^2}. \quad (4.29)$$

Lărgimea acestui interval se determină din minimul expresiei (4.29) care se obține pentru $E_K^{(0)} = E_{K+K_g}^{(0)}$ (unde energia suferă o discontinuitate) și atunci:

$$E_g = 2\left|U_g\right|. \quad (4.30)$$

Existența benzii interzise conduce la ideea discontinuității energiei în punctele cu valoarea:

$$E_k = E_k^{(0)} \pm \left|U_g\right| = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 \pm \left|U_g\right|, \quad (4.31)$$

puncte în care energia suferă un salt cu $2\left|U_g\right|$. Această discontinuitate poate fi exprimată și prin relația:

$$E_K^{(0)} - E_{K+K_g}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\vec{k}^2 - \left(\vec{k} + \vec{k}_g\right)^2\right] = 0, \quad (4.32)$$

relație care este echivalentă cu:

$$2\vec{k}\cdot\vec{k}_g + \vec{k}_g^2 = 0. \quad (4.33)$$

Această relație reprezintă tocmai ecuația de definiție a fețelor zonelor Brillouin în spațiul reciproc al vectorilor de undă (condiția Bragg). Prin urmare, energia electronului suferă un salt de mărime $2\left|U_g\right|$ la marginile (pe fețele) zonei Brillouin. Apariția acestui salt energetic (zonă energetică interzisă) este legată de reflexia Wulf-Bragg a undelor electronice la frontierele zonelor Brillouin.

Deoarece $\vec{k}_g = 2\pi\vec{b}$, relația (4.33) se mai poate scrie:

$$\vec{b}\left(\vec{k} + \pi\vec{b}\right) = 0. \quad (4.34)$$

Deci, vectorul $\vec{b}$ este perpendicular pe vectorul $\vec{k} + \pi\vec{b}$. Pentru a înțelege relația (4.34) vom face construcția din figura 4.10. Pe vectorul $\vec{k}_g = 2\pi\vec{b}$ se duce un plan mediator. În acest plan se construiește vectorul $\vec{k} + \pi\vec{b}$.

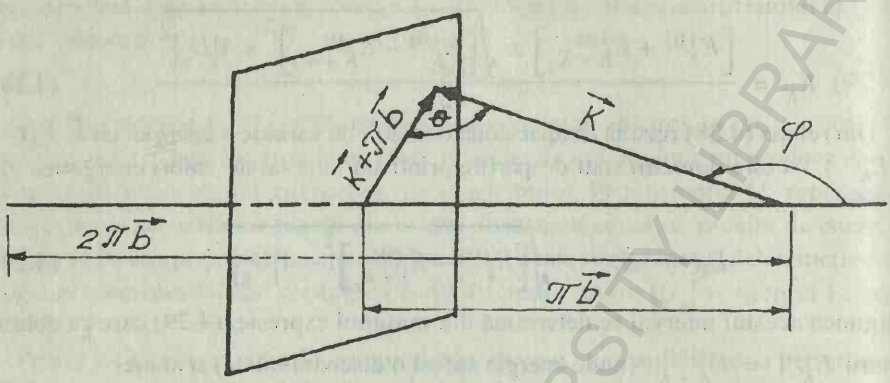


Fig. 4.10

Construcție grafică în planul unei frontiere Brillouin și care satisface condiția $b(k+\pi b)=0$, $k_g=2\pi b$

Condiția (4.34) reprezintă chiar ecuația planului pe care se sprijină toți vectorii $\vec{k}$ ce satisfac această condiție. Acești vectori corespund stărilor pentru care are loc discontinuitatea energiei și, deci, acest plan constituie frontiera pe care se observă saltul energiei. Toate planele care satisfac această condiție delimitează zonele Brillouin. Zonele Brillouin sunt poliedre în spațiul $\vec{k}$ sau $\vec{p}$, ale căror fețe satisfac ecuația:

$$(\vec{k}+n\pi\vec{b})\,\vec{b}=0\,, \tag{4.35}$$

unde n este număr întreg. În interiorul zonelor Brillouin, stările energetice ale electronului sunt nedegenerate. Degenerarea are loc la limitele zonelor Brillouin, unde are loc un salt al energiei egal cu $2|U_g|$. Dacă relația (4.35) o exprimăm sub forma

$$b\,k\cos\varphi+n\,\pi\,b^2=0 \tag{4.35'}$$

și înlocuind $b=1/d$ și $k=2\pi/\lambda$, unde d este distanța interplanară, n ordinul de difracție și λ lungimea undei electronice asociate electronului din rețea, vom obține:

$$2\,d\cos\varphi=-n\,\lambda\,.$$

Dar, din figura 4.10, $\varphi=\tau+\pi/2$ și, deci, relația de mai sus devine

$$2\,d\sin\tau=n\,\lambda\,, \tag{4.36}$$

care reprezintă tocmai legea lui Bragg. Condiția (4.34) sau (4.36) indică discontinuitatea pe care o suferă energia electronului din cristal pe frontierele zonelor Brillouin și corespunde interferenței undelor electronice, ceea ce duce la extincția lor

pentru anumite valori ale lui λ și, deci, ale lui $\vec{k}$. Rezultă, astfel, că anumitor valori ale lui $\vec{k}$ le corespund valori interzise ale energiei. Aceste valori interzise corespund chiar benzilor interzise din spectrul energetic al electronilor din cristal. Expresia (4.34) permite construirea zonelor Brillouin și este echivalentă condiției Bragg și se mai numește și condiția de degenerare a energiei.

La două valori diferite ale energiei electronului corespund câte două combinații liniare diferite ale funcțiilor de undă $\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r})$ și $\psi_{\vec{k}'}^{(0)}(\vec{r})$, sub formă de sumă și de diferență ($\vec{k}' = \vec{k} + \vec{k}_g$). Suprapunerea (suma) celor două unde rezultate reprezintă o undă care se propagă după direcția vectorului $\vec{k} + \pi\vec{b}$, adică de-a lungul frontierei zonei Brillouin, care este paralelă cu planele atomice (hkl) ale cristalului. Se obține astfel o interpretare intuitivă a cauzei discontinuității energiei electronului în corpul solid. În urma reflexiei Wulff-Bragg, undele incidentă și reflectată interferă. Ca urmare, după direcția perpendiculară pe planele atomice iau naștere unde staționare, iar de-a lungul acestor plane se pot propaga numai unde progresive.

Relația (4.28) se mai poate scrie:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m}\vec{b}(\vec{k} + \pi\vec{b}) \pm \sqrt{\left(\frac{\pi\hbar^2}{m}\right)^2 |\vec{b}(\vec{k} + \pi\vec{b})|^2 + |U_g|^2} \qquad (4.37)$$

unde am notat

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad E_{k'}^{(0)} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}; \quad \vec{k}' = \vec{k} + k_g = \vec{k} + 2\pi\vec{b}.$$

La limita zonei Brillouin $k = k_0$ și $\vec{b}(\vec{k}_0 + \pi\vec{b}) = 0$, astfel încât din (4.37) rezultă

$$E_{k0} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \pm |U_g|. \qquad (4.38)$$

Pentru o stare oarecare k a electronului din cristal se poate scrie:

$$E_k - E_{k0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi}{2m}\vec{b}(\vec{k} + \pi\vec{b}) \pm$$

$$\pm\sqrt{\left(\frac{\pi\hbar^2}{m}\right)|\vec{b}(\vec{k} + \pi\vec{b})|^2 + |U_g|^2} \pm |U_g| \qquad (4.39)$$

Cu ajutorul acestei relații se poate calcula viteza electronilor:

$$v = \frac{dE}{\hbar dk} = \frac{\pi\hbar b}{m} \pm \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\pi\hbar^2}{m}\right) \frac{\vec{b}\,(\vec{k} + \pi\vec{b})}{\sqrt{\left(\frac{\pi\hbar^2}{m}\right)^2 |\vec{b}\,(\vec{k} + \pi\vec{b})|^2 + |U_g|^2}}. \quad (4.40)$$

Deoarece $\vec{b}\,(\vec{k}_0 + \pi\vec{b}) = 0$ relația (4.40) devine:

$$\vec{v} = \frac{\hbar}{m}(\vec{k}_0 + \pi\vec{b}). \quad (4.41)$$

Prin urmare, viteza electronilor este orientată de-a lungul frontierelor zonei Brillouin, deoarece, așa cum am mai arătat, vectorul $(\vec{k}_0 + \pi\vec{b})$ se află în planul acestor frontiere.

Deoarece viteza se determină ca gradientul energiei în raport cu k și, deci, este perpendiculară pe suprafața izoenergetică, atunci suprafețele izoenergetice sunt normale la frontierele zonelor Brillouin.

Dacă $\vec{k}_0 = -\pi\vec{b}$, rezultă din (4.41) că $\vec{v} = 0$, adică nu avem mișcare după o direcție normală la planele atomice de reflexie și, deci, $\frac{dE}{dk}$, rezultă că în aceste puncte energia trece printr-o valoare extremă, maximă sau minimă. Pentru a preciza tipul de extremum al energiei se calculează derivata a doua a energiei, plecând de la expresia (4.40), adică

$$\frac{d^2E}{\hbar^2 dk^2} = \frac{1}{m} \pm \frac{\pi^2\hbar^2}{m^2} \frac{b^2|U_g|^2}{\left\{\left(\frac{\pi\hbar^2}{m}\right)|\vec{b}\,(\vec{k} + \pi\vec{b})|^2 + |U_g|^2\right\}^{3/2}}. \quad (4.42)$$

Pentru valorile energiei aflate pe frontierele zonelor Brillouin, produsul scalar $\vec{b}\,(\vec{k}_0 + \pi\vec{b}) = 0$ și din (4.42) rezultă:

$$\left.\frac{d^2E}{\hbar^2 dk^2}\right|_{k_0} = \frac{1}{m}\left(1 \pm \frac{\pi^2\hbar^2 b^2}{m|U_g|}\right). \quad (4.43)$$

Dacă punctul $\vec{k}_0$ este un extremum al energiei, atunci

$$\left.\frac{d^2E}{\hbar^2 dk^2}\right|_{k_0} = \frac{1}{m^*} = \frac{1}{m}\left(1 \pm \frac{\pi^2\hbar^2 b^2}{m|U_g|}\right) \quad (4.43')$$

și pentru masa efectivă m^* rezultă:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$m^* = m\left(1 \pm \frac{\pi^2 h^2 b^2}{m|U_g|}\right)^{-1/2} . \tag{4.44}$$

Din (4.43) rezultă valorile extreme ale energiei:

$$E_{k_0} = \frac{h^2}{2m}k_0^2 \pm |U_g| = E_o \pm |U_g| . \tag{4.45}$$

Deoarece $\pi b = 10^8\ m^{-1}$, rezultă $\left(\frac{\pi h b}{m}\right)^2 \approx 6eV$ și dacă $U_g = 1\ eV$ rezultă

$$m^* = \frac{m}{1 \pm 6} . \tag{4.46}$$

Din (4.46) se observă că pentru minimul energiei $m^* > 0$, iar pentru maximul ei $m^* < 0$ și în toate cazurile $|m^*| < m$.

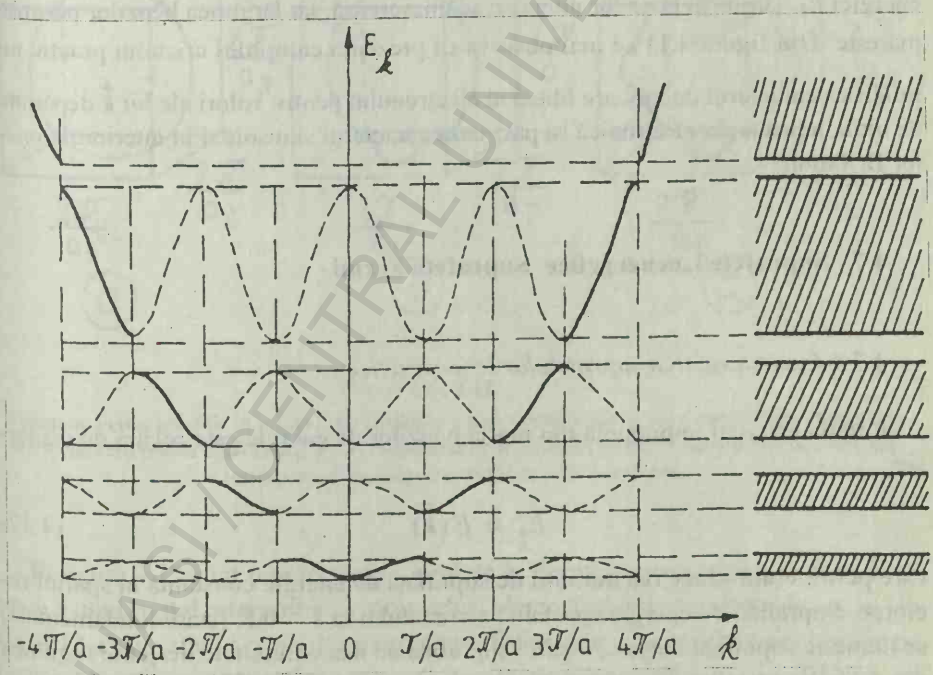


Fig. 4.11

Dependența energiei totale a electronului de vectorul de undă k, pentru cazul unei rețele unidimensionale (șir sau lanț de atomi)

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă că funcția $E_k^{(0)}$ este continuă în interiorul zonei Brillouin, dar suferă discontinuități la intersecția cu frontierele zonei Brillouin, în oricare din punctele acesteia, adică anumite valori ale energiei pot să nu coincidă cu nici o stare a electronului sau, altfel spus, în spectrul energetic al electronului în cristal pot să apară "fante" -- zone (benzi) de energie interzisă, E_g.

Dependența energiei de vectorul de undă $\vec{k}$, pentru cazul unidimensional, este prezentată în figura 4.11. Pe figură se distinge parabola corespunzătoare electronilor liberi. Discontinuități ale parabolei apar pentru valori ale lui $\vec{k}$ apropiate de fețele zonelor Brillouin: $k = \pm\frac{n\pi}{a}$ ($n = 1,2,3,...$). Apar, astfel, valori interzise ale energiei situate în benzi interzise. Lărgimea unei benzi interzise este egală cu $2|U_g|$ și este cu atât mai mare, cu cât energia potențială $U(r)$ este mai mare. O dată cu creșterea energiei E_k, lărgimea benzilor interzise se micșorează, iar lărgimea benzilor permise mărește. Din figura 4.11 se mai observă că prezența câmpului cristalin practic nu modifică caracterul de mișcare liberă al electronului pentru valori ale lui $\vec{k}$ depărtate de $n\pi/a$, adică unda electronică își păstrează caracterul sinusoidal în interiorul zonelor Brillouin.

4.7 Suprafețe izoenergetice. Suprafețe Fermi

4.7.1 *Caracterizarea suprafețelor izoenergetice*

Relația cea mai importantă din teoria benzilor de energie este relația de dispersie:

$$E_{\vec{k}} = E(\vec{k}), \tag{4.47}$$

care permite introducerea noțiunii de suprafață de energie constantă în spațiul reciproc. Suprafața de energie constantă a cristalului la $T = 0$ K (stare fundamentală) se numește suprafață Fermi. Această suprafață de discontinuitate desparte regiunea din spațiul vectorului de undă cu nivelurile energetice ocupate de regiunea cu niveluri neocupate. Suprafața Fermi este o caracteristică specifică solidelor metalice, deoarece nivelul Fermi se află în banda permisă. Deoarece în metale banda permisă este parțial ocupată, suprafața Fermi are un sens fizic și la $T \neq 0$ K. De aceea, se spune că metalul este solidul cu suprafață Fermi.

În dielectrici și semiconductori, nivelul Fermi se află într-o bandă interzisă și nu se poate defini o suprafață Fermi.

În modelul electronilor liberi care se verifică satisfăcător la metalele monovalente, suprafața Fermi este sferică și nu atinge frontierele primei zone Brillouin. Modelul electronilor liberi nu conduce, însă, întotdeauna la suprafețe Fermi sferice. Astfel, dacă ne vom imagina că adăugăm treptat electroni în sfera Fermi, suprafața Fermi se mărește, ajungând să intersecteze frontierele zonei Brillouin, ceea ce determină modificarea formei. Suprafețele izoenergetice tind să devină normale față de granitele zonei Brillouin și pot apare astfel suprafețe izoenergetice închise sau deschise.

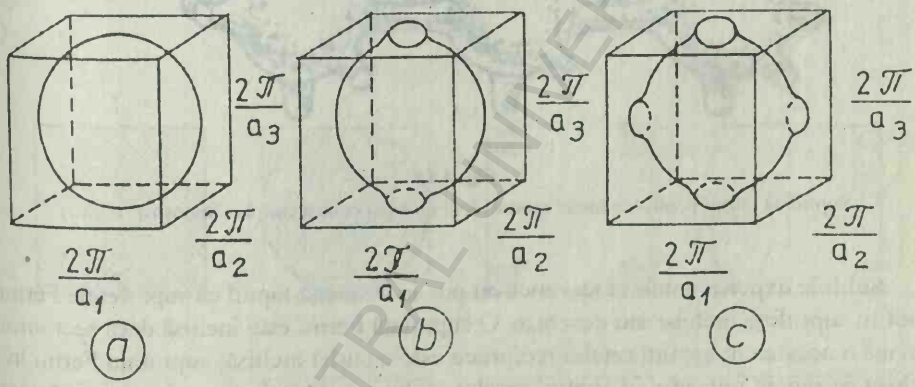


Fig. 4.12

Suprafețe Fermi posibile în prima zonă Brillouin a unui cristal ortorombic a cărui celulă elementară are parametrii rețelei egali cu a_1, a_2, a_3. Suprafața Fermi izoenergetică: a) sferică, b) cu conexitate toroidală simplă și c) cu conexitate toroidală dublă.

În figura 4.12 sunt reprezentate suprafețe le Fermi posibile în prima zonă Brillouin a unui cristal ortorombic, a cărui celulă elementară are parametrii a_1, a_2, a_3. În fig. 4.12 a, suprafața Fermi este o suprafață sferică. Când numărul de electroni crește, sfera taie frontierele inferioară și superioară ale zonei Brillouin (fig. 4.12 b), rezultând o suprafață cu conexitate toroidală simplă. Când sfera crește și intersectează toate frontierele zonei Brillouin (fig. 4.12 c), se obține o suprafață cu conexitate toroidală dublă. În cazul suprafețelor Fermi asferice, acestea se repetă periodic în rețea, în timp ce în celelalte cazuri, suprafața se prelungește în toată rețeaua (fig. 4.13).

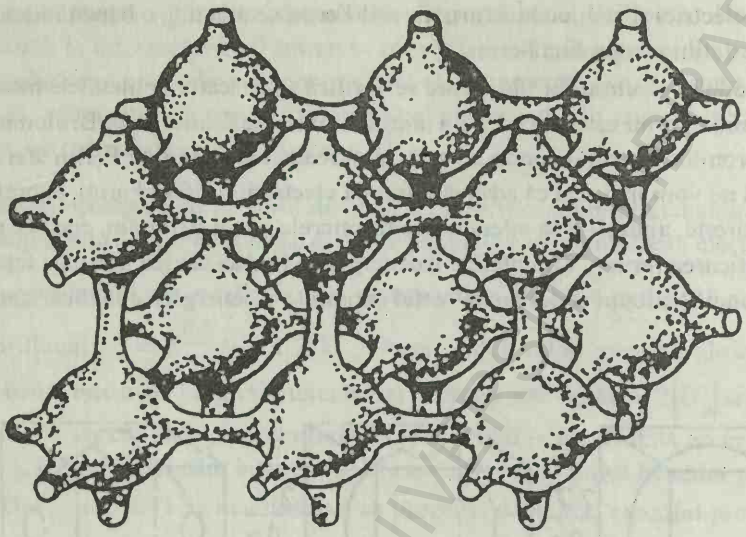


Fig. 4.13
Suprafață Fermi pentru un metal monovalent cu rețea cubică simplă ("monstru" Fermi)

Studiile experimentale și teoretice au pus în evidență faptul că suprafețele Fermi pot fi suprafețe închise sau deschise. O suprafață Fermi este închisă dacă secțiunea plană a acestea în spațiul rețelei reciproce este o curbă închisă; suprafața Fermi închisă se repetă periodic în spațiul rețelei reciproce, fără a atinge în nici un punct marginile zonei Brillouin. Dintre suprafețele izoenergetice închise menționăm sfera și torul.

Dacă secțiunea plană a unei suprafețe Fermi în spațiul reciproc este o curbă deschisă, suprafața se numește deschisă. În acest caz, suprafața se întinde în întreaga rețea reciprocă (fig. 4.13). Dintre suprafețele izoenergetice deschise menționăm cilindrul ondulat, hiperboloizii de revoluție etc.

4.7.2 *Modele pentru studiul suprafeței Fermi*

În modelul electronilor liberi, potențialul rețelei cristaline este considerat nul. Energia electronului liber este

$$E(k) = E_0 + \frac{h^2}{2m^*}k^2 \qquad (4.58)$$

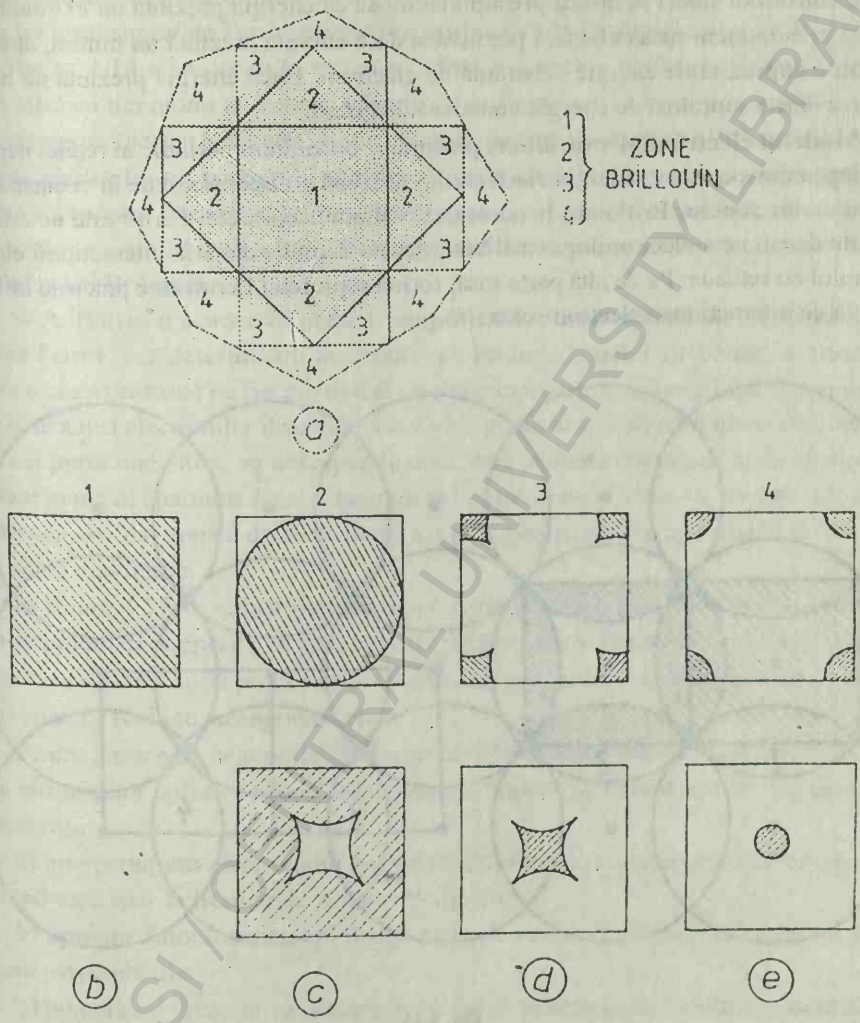


Fig. 4.14

a) Schema redusă a zonelor Brillouin pentru o rețea pătratică cu trei atomi pe celula elementară. b,c,d,e) Gradul de acoperire (porțiune hașurată) cu stări ocupate pentru fiecare zonă Brillouin.

unde masa efectivă, m^*, este scalară și constantă. Suprafețele de energie constantă și suprafețele Fermi sunt sfere centrate pe nodurile rețelei reciproce. Volumul sferelor depinde de densitatea de electroni liberi. Se poate modifica modelul electronilor liberi dacă se introduce o anizotropie, așa încât masa efectivă este tensorială. Mode-

lul electronilor liberi se aplică presupunându-se că energia prezintă un extremum. Dacă presupunem masa efectivă pozitivă și dacă energia prezintă un minim, atunci avem o suprafață de energie constantă de electroni. Dacă energia prezintă un maxim, avem o suprafață de energie constantă de goluri.

Modelul electronilor cvasiliberi presupune potențialul periodic al rețelei nenul și, după cum s-a arătat, energia electronului prezintă o discontinuitate în vecinătatea frontierelor zonelor Brillouin. În acest caz, volumul suprafeței Fermi este determinat de densitate a electronilor cvasiliberi, dar nu depinde de tăria interacțiunii electronului cu rețeaua. Pe de altă parte însă, forma suprafeței Fermi este puternic influențată de interacțiunea electron-rețea.

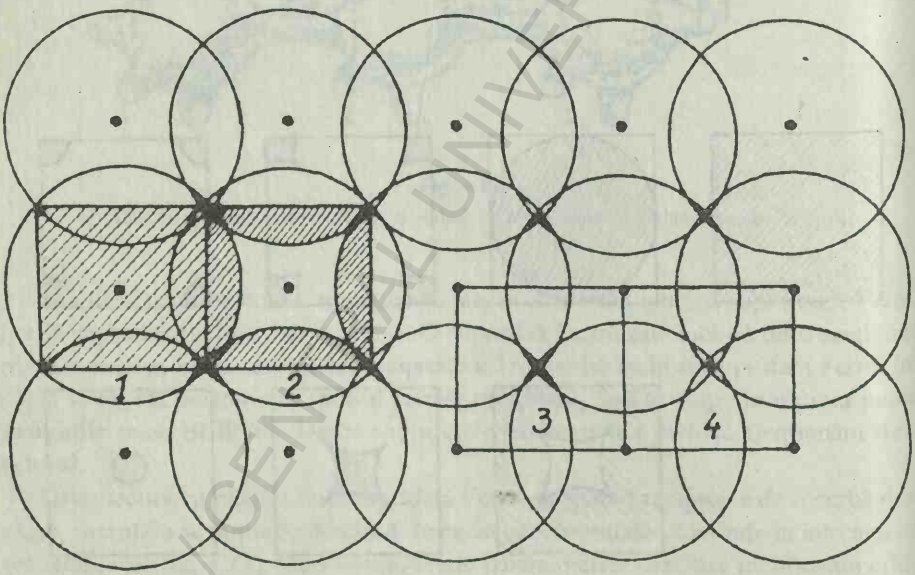


Fig. 4.15

Exemplificare grafică a metodei Harrison de construcție a suprafețelor Fermi pentru o rețea pătratică: prin hașurat se indică gradul de acoperire cu stări ocupate pentru zonele Brillouin de diferite ordine

Construcția unei suprafețe Fermi, în acest caz, se face astfel: centrat pe un nod al rețelei reciproce se dă schema zonelor Brillouin (schema redusă) și se trasează sfera Fermi a electronilor liberi. Intersecția sferei Fermi a electronilor liberi, cu limitele zonelor Brillouin, ne va conduce la determinarea gradului de acoperire a zonelor cu

stări ocupate. În general, intersecția sferei Fermi cu limitele zonelor Brillouin este așa fel încât suprafața Fermi devine perpendiculară la frontierele zonelor Brillouin. În figura 4.14 a se prezintă schema redusă a zonelor Brillouin pentru o rețea pătratică cu trei atomi pe celula elementară. În figurile 4.14 b,c,d,e se indică gradul de acoperire (partea hașurată) cu stări ocupate pentru fiecare zonă Brillouin. În subsolul acestor figuri, porțiunile acoperite dintr-o zonă au fost reunite într-un pătrat, folosind (pentru fiecare porțiune separat) vectori reciproci de translație. Se observă că pentru o anumită rază a sferei Fermi, gradul de acoperire scade cu creșterea ordinului zonei Brillouin.

W.A. Harrison a arătat că poate fi simplificată această metodă. În loc să trasăm o sferă Fermi și să determinăm intersecția cu limitele zonelor Brillouin, se trasează câte o sferă centrată pe fiecare nod al rețelei reciproce, raza sferei fiind determinată de densitatea electronilor de conducție. Orice punct al spațiului reciproc care aparține cel puțin unei sfere va corespunde unei stări ocupate din prima zonă Brillouin. Orice punct al spațiului $\vec{k}$ care aparține cel puțin la două sfere va corespunde unei stări ocupate din zona a doua Brillouin s.a.m.d. pentru puncte aparținând la trei sfere sau la mai multe.

În figura 4.15 se indică metoda de construcție Harrison, prin hașurat indicându-se gradul de acoperire cu stări ocupate pentru zonele Brillouin de diferite ordine. Harrison a extins acest procedeu de construcție pentru un număr important de structuri spațiale (cubice, hexagonale etc.).

Pentru a trece de la suprafețele Fermi ale electronilor liberi la suprafețele Fermi ale electronilor aproape liberi, se construiesc suprafețe, ținând cont de următoarele observații:

a) interacțiunea electronului cu potențialul rețelei produce benzi de energie interzisă care apar la frontierele zonelor Brillouin;

b) aproape întotdeauna suprafața Fermi va intersecta frontierele zonelor Brillouin perpendicular;

c) potențialul cristalin va acționa astfel încât să rotunjească colțurile ascuțite ale suprafețelor Fermi;

d) volumul total închis de o suprafață Fermi depinde doar de densitatea de electroni și este independent de interacțiunile existente în rețea;

e) forma suprafețelor Fermi depinde de tăria interacțiunii electron-rețea.

Calitativ ne putem aștepta ca suprafețele Fermi ale zonei a doua și a treia Brillouin (fig. 4.14 și 4.15) să se schimbe ca în figura 4.16.

Vectorii de suprafață indică sensul creșterii energiei.

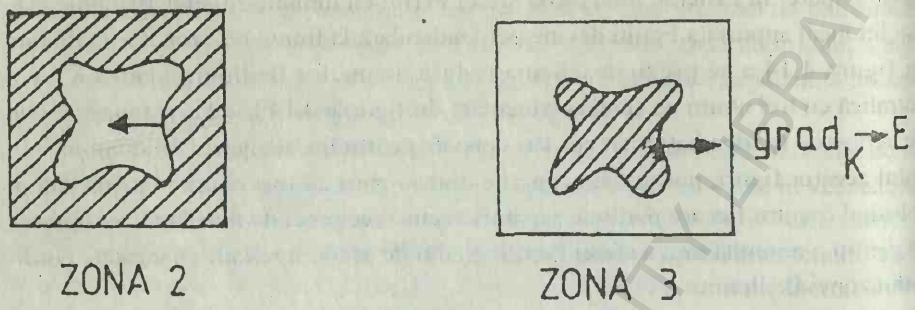


Fig. 4.16
Efectul unui potențial cristalin slab se manifestă printr-o rotunjire a colțurilor suprafeței Fermi.

4.7.3 *Clasificarea metalelor din punctul de vedere al formei suprafețelor Fermi*

Din punctul de vedere al formei suprafeței Fermi, metalele se pot clasifica ca mai jos.

a. Metalele normale:
- metalele alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs);
- metalele alcalino-pământoase (Be, Mg, Ca, Sr, Ba);
- metalele nobile (Cu, Au, Ag);
- metalele bivalente, trivalente și tetravalente (Zn, Cd, Al, Sn alb, Pb).

La aceste metale suprafețele Fermi sunt sfere și pentru studiul acestora se aplică modelul electronilor liberi;

b. Semimetalele, ca As, Sb, Bi, grafitul, care se apropie mult de semiconductori și la care nivelul Fermi este situat în partea îngustă unde se suprapun benzile de conducție și valență. La aceste metale, suprafețele Fermi sunt elipsoizi;

c. Metalele de tranziție, din grupa pământurilor rare (lantanide și actinide, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Gd, Dy, Ho, Yb) și din grupa fierului (Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Co). Acestea au suprafețe Fermi complicate.

4.8 Niveluri (stări) energetice locale în corpul solid

Atomii de impuritate, de substituție sau interstițiali, defectele de structură cristalină, precum vacanțele și dislocațiile, constituie perturbații ale câmpului rețelei cris-

talină, localizate în regiuni restrânse. Perturbațiile locale ale câmpului cristalin determină apariția unor stări de energie permisă în banda de energie interzisă, numite stări sau niveluri localizate.

Dacă într-un cristal apare o perturbație suficient de intensă, atunci unul din nivelurile din banda permisă se poate scinda în subniveluri care, prin deplasarea lor într-un sens sau celălalt, trec în banda interzisă. Funcția de undă a electronului în zona perturbată fiind diferită de zero, se poate considera că și electronul este localizat în această zonă și suportă pe lângă influența potențialului periodic al rețelei și pe cea a stării localizate.

Dacă numărul zonelor perturbate este mare (concentrații mari de imperfecțiuni), funcțiile de undă electronice ale stărilor energetice localizate se suprapun și datorită interacțiunilor de schimb, electronii pot trece de pe o stare localizată pe alta, ca în cazul benzilor permise. Prin urmare, în interiorul benzii interzise poate apare o bandă de energie permisă. Prezența impurităților provoacă, decele mai multe ori, formarea de benzi de impurități (permise) în banda interzisă.

O altă categorie de niveluri localizate în banda interzisă o constituie nivelurile corespunzătoare stărilor de suprafață sau, simplu, stările de suprafață. Acestea sunt datorate întreruperii rețelei cristaline la suprafața liberă a cristalului, atomilor de impuritate absorbiți și adsorbiți la suprafața stratului de oxid ce se formează la suprafață etc. O tratare mai pe larg a unor astfel de stări energetice localizate se face în capitolul 8.

4.8.1 *Niveluri localizate de impurități de substituție*

Cazul cel mai des întâlnit este cel al nivelurilor create de impuritățile de substituție, într-un semiconductor covalent (de exemplu, Ge, Si).

Prin introducerea unor impurități pentavalente sau trivalente în semiconductori se crează, în plus, electroni și goluri și apar niveluri adiționale sau niveluri de impurități. Aceste niveluri pot fi donoare sau acceptoare, după tipul impurității. Nivelurile adiționale sunt localizate fie în benzile permise, fie în cele interzise, la distanțe diferite față de marginea inferioară a benzii de conducție, E_c, sau superioară a benzii de valență, E_v.

Să presupunem că în rețeaua Si se introduce As pentavalent (fig. 4.17 a). Patru din cei cinci electroni de valență ai As formează patru legături covalente cu alți patru atomi de Si din rețea. Cel de-al cincilea electron al atomului de As devine aproape liber și interacționează cu atomii vecini de Si. Electronul liber nu se poate afla în banda de valență (BV) datorită faptului că nu sunt niveluri energetice libere.

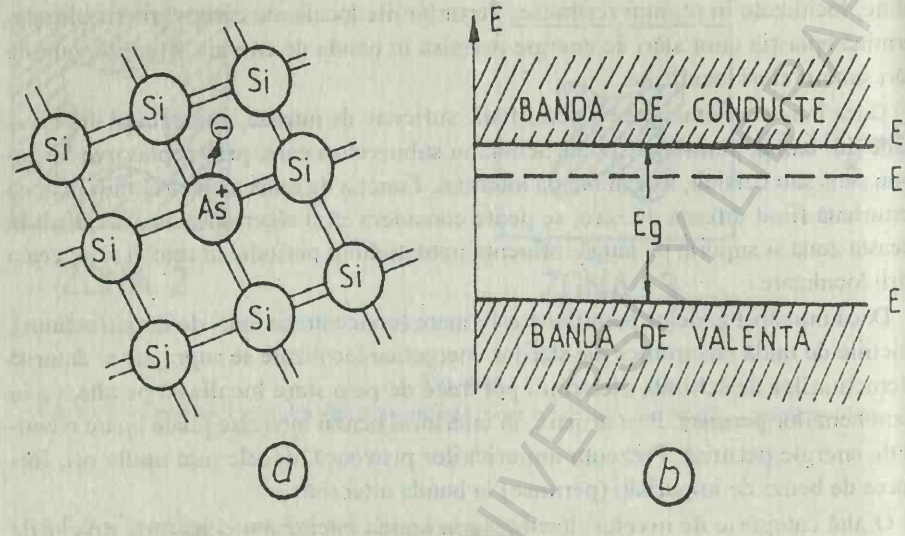


Fig. 4.17

Generarea electronilor de conducție într-un semiconductor extrinsec de tip n (a) și localizarea nivelului de energie de impuritate donoare (E_d) în BI (b)

Prin urmare, acest electron se poate afla fie în banda de conducție (BC), fie în banda interzisă (BI). Pentru ca electronul liber să ajungă în BC este necesar ca atomul de impuritate pentavalent să fie ionizat, cheltuindu-se în acest scop o energie E_d. Energia E_d diferă de energia de ionizare a atomului liber; $E_d \approx 0{,}01\ eV$, deci este mică. Rezultă că nivelurile electronilor puși în libertate de atomii impuritate de substituție pentavalenți se află în BI, în apropierea fundului BC și se mai numesc niveluri de impuritate donoare (fig. 4.17 b). Semiconductorul se numește extrinsec de tip n. Deoarece concentrația electronilor în BC datorită ionizării impurităților și a atomilor de bază este mai mare decât concentrația golurilor din BV, electronii constituie purtătorii majoritari de sarcină, iar golurile purtătorii minoritari.

Să presupunem că în rețeaua semiconductorului se introduc atomi de impuritate trivalenți, de exemplu In, B, Ga, Al. Pentru a forma legături covalente cu patru atomi de Si, indiului nu-i ajunge un electron, deci o legătură chimică rămâne nesaturată (fig. 4.18 a). Indiul poate capta un electron de la un atom de Si vecin, devenind în acest fel un ion negativ. Prin urmare, In captează acest electron din BV unde rămâne un gol. Golul se deplasează pe legăturile de valență. Energia necesară ionizării ionului trivalent est mică și corespunde unui nivel energetic localizat, numit și

nivel acceptor, situat în BI în vecinătatea marginii superioare a BV (fig. 4.18 b). Semiconductorii cu impurități acceptoare se numesc semiconductori extrinseci de tip p. Purtătorii majoritari în astfel de semiconductori sunt golurile.

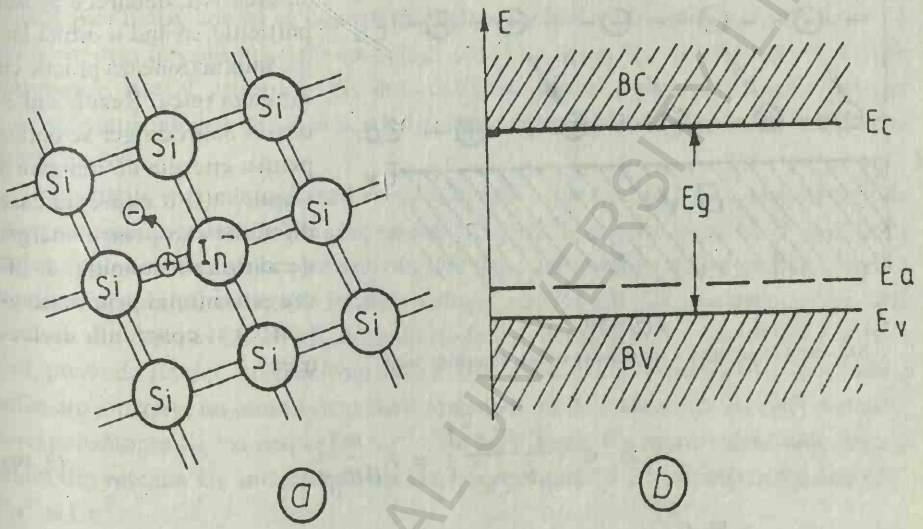


Fig. 4.18

Generarea golurilor într-un semiconductor de tip p (a) și localizarea nivelului de energie de impuritate acceptoare (E_a) în BI (b)

Un semiconductor poate fi impurificat atât cu impurități donoare, cât și acceptoare. În acest caz, electronii de pe nivelurile donoare pot ocupa golurile de pe nivelurile acceptoare (fig. 4.19). Astfel poate avea loc un proces de compensare parțială sau totală a impurităților.

Dacă în semiconductor concentrația impurităților donoare este mai mare ($N_d > N_a$), semiconductorul va fi extrinsec de tip n, iar dacă concentrația impurităților acceptoare este mai mare ($N_a > N_d$), semiconductorul va fi extrinsec de tip p. Dacă $N_d = N_a$, semiconductorul se comportă ca un semiconductor intrinsec și se numește semiconductor compensat.

Energia de ionizare a impurității se poate calcula dacă în ecuația Schrödinger se consideră potențialul coulombian de atracție dintre ionul pozitiv (As^+) sau negativ (In^-) și electronul neimperecheat, respectiv golul creat.

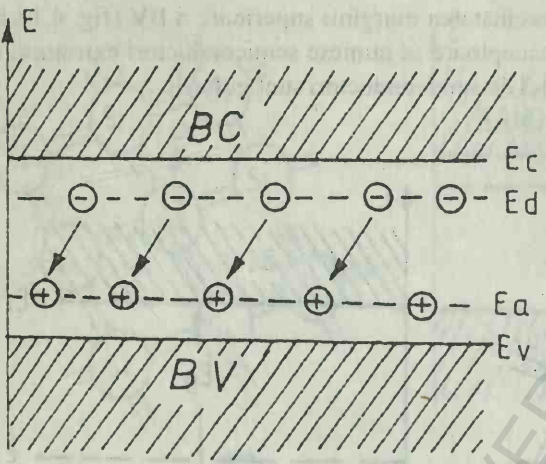


Fig. 4.19
Structura energetică a unui semiconductor compensat

$$V(r) = \frac{e^2}{\varepsilon r}, \qquad (4.48)$$

iar în loc de masa reală a electronului se consideră masa efectivă, deoarece aceste particule, având o orbită largă, interacționează practic cu întreaga rețea. Rezolvând ecuația Schrödinger se obține pentru energia de ionizare a impurității o expresie care diferă de cea pentru energia de ionizare a atomului de hidrogen, numai prin masa efectivă și constanta dielectrică:

$$E_i = -\frac{1}{n^2}\frac{m^* e^2}{2\hbar^2}\frac{1}{\varepsilon} = E_H \frac{m^*}{m_0}\frac{1}{\varepsilon} \qquad (4.49)$$

unde $E_H = -\frac{1}{n^2}\frac{m_0 e^2}{2\hbar^2}$ este energia de ionizare a atomului de hidrogen. În tabelul 4.2 sunt date energiile de ionizare experimentale, donoare (E_d) și acceptoare (E_a), pentru Ge și Si.

Tabelul 4.2 Energiile de ionizare experimentale, donoare (E_d) și acceptoare (E_a), pentru Ge și Si

Impuritate	E_d (eV)		Impuritate	E_a (eV)	
	Ge	Si		Ge	Si
Li	-0,0093	-0,033	B	+0,0104	+0,046
P	-0,0120	-0,044	Al	+0,0102	+0,057
As	-0,0127	-0,049	Ga	+0,0108	+0,065
Sb	-0,0196	-0,039	Tl	+0,0100	+0,260
O	-0,0100	-(0,03 -0,06)	In	+0,0112	+0,160

În semiconductorii compuși apare o particularitate legată de faptul că rețeaua este formată din atomi diferiți și, prin urmare, comportarea impurităților de substituție depinde de componenta înlocuită. Astfeel, dacă într-un semiconductor de tip $A^{III}B^{V}$ (de exemplu GaAs) se substituie un atom A^{III} cu unul de valență mai mică, atunci acesta din urmă va fi acceptor. Dacă se substituie un atom B^{V} cu un atom de valență mai mare, acesta se comportă ca donor. Unele impurități de substituție se pot comporta în compuși atât ca donor, cât și ca acceptor, adică sunt impurități amfoterice. Astfel, atomii de Ge în GaAs sunt donori monovalenți puțin adânci când substituie atomii de Ga și acceptori monovalenți puțin adânci când înlocuiesc atomii de As.

Impuritățile monovalente sau simple, la care valența diferă cu o unitate față de valența atomilor cristalului, crează un singur nivel de impuritate în BI. Impuritățile multivalente (multiple), la care valența diferă cu mai mult de o unitate față de cea a atomilor cristalului, induc mai multe niveluri localizate BI. De exemplu, substituind un atom din rețeaua Ge cu un atom de Se hexavalent, acesta, prin ionizare succesivă, poate da rețelei doi electroni liberi. Deoarece energia impurității se schimbă cuficeare ionizare, un atom hexavalent introduce în BI a Ge două niveluri donoare, corespunzătoare Se^{+} și respectiv Se^{2+}. De asemenea, Cu monovalent substituind atomi din rețeaua Ge induce trei niveluri acceptoare în BI, corespunzătoare Cu^{-}, Cu^{2-} și Cu^{3-}.

Nivelurile multiple sunt localizate în general la distanță mare de banda permisă cu care poate schimba purtători, adică sunt niveluri adânci. În mod conventional se consideră adânci nivelurile situate la peste 0,05 eV de marginea benzii permise. Pentru astfel de niveluri, caracterul donor sau acceptor nu depinde de banda cea mai apropiată, putând exista niveluri acceptoare lângă BC și niveluri donoare lângă BV.

4.8.2 *Niveluri localizate de defectele de structură*

Defectele de structură (vacante și atomi interstițiali, dislocații) pot apare într-un cristal ca un proces natural pe cale termică sau prin iradierrea materialului cu particule de energii mari.

Atomii interstițiali pot induce niveluri localizate adânci sau puțin adânci în BI, în funcție de diferența dintre valența acestora și valența atomilor de bază, de poziționarea în golurile structurale din rețea (tetraedrice, octaedrice etc.). Un atom interstițial poate să nu participe la legătura covalentă cu electronii săi de valență, cedându-i rețelei, adică se comportă ca o impuritate donoare.

Vacanțele pot fi legate de atomul interstițial, formând un complex neutru din punct de vedere electric sau pot fi independente și în acest caz în semiconductorii covalenți se comportă ca acceptori, deoarece în legăturile covalente ale atomilor vecini rămase nesaturate pot fi capturați electroni de valență.

În semiconductorii ionici, caracterul donor sau acceptor este determinat de poziția vacanței. Dacă vacanța este cationică, atunci în vecinătatea ionilor negativi înconjurători se va găsi un surplus de sarcină pozitivă care poate captura electroni (acceptori). În mod analog, vacanța anionică se comportă ca donor.

În dielectrici, defectele de structură pot constitui trape (capcane) pentru electroni sau goluri, inducând niveluri suplimentare de energie permisă localizate în BI. S-a constatat că în halogenurile alcaline, defectele de tipul vacanțelor sunt mult mai probabile decât ionii interstițiali. Vacanțele de ion pozitiv și de ion negativ cu semne opuse se vor atrage și vor forma perechi. Energia de legătură a acestor perechi este de 0,9 eV în halogenuri alcaline. O astfel de pereche este neutră și nu va contribui la conductibilitatea ionică. Pe de altă parte, ele formează dipoli electrici și vor contribui la pierderi dielectrice la frecvențe relativ joase.

Niveluri energetice permise situate în BI pot fi determinate și de dislocații și defectele de iradiere. Defectele de iradiere apar la interacțiunea solidului cu diferite tipuri de particule de energii mari (electroni, ioni, neutroni, radiații X etc.) și pot fi vacante, atomi interstițiali, perechi vacanță-interstițial.

Dislocațiile sunt defecte care se întind pe regiuni mari din cristal, fiind în principal legate de diferite tensiuni localizate într-o anumită direcțiesau constituie o întrerupere a cristalului ideal, dislocațiile pot introduce atât niveluri discrete, cât și de bandă, având sens în acest caz să se vorbească chiar de o "conducție prin dislocații".

4.8.3 *Niveluri excitonice și polaronice*

Excitonul este o pseudoparticulă (cvasiparticulă) care cuprinde perechea legată electron-gol. Excitonul transportă în cristal numai energia de excitație, fără transport de sarcină. Pentru majoritatea semiconductorilor și dielectricilor excitarea se face cu ajutorul luminii. Există două tipuri de excitoni.

Excitonii slab legați sau excitonii tip Mott-Wannier, cu rază de acțiune mare, adică nu se poate vorbi de apartenența la un anumit atom, ci electronul se află în BC, iar golul în BV. Potențialul de atracție dintre cele două particule (energia de legătură) este:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \qquad (4.50)$$

Nivelurile de energie localizate ale excitonului, E_{ex}, față de extremitatea superioară a benzii de valență sunt date de expresia:

$$E_{ex} = E_g - \frac{1}{n^2}\frac{\mu_r e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2}, \qquad (4.51)$$

unde μ_r este masa redusă a purtătorilor, $\frac{1}{\mu_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_g^*}$.

Excitonii puternic legați sau excitonii tip Frenkel sunt excitoni de rază de acțiune mică, localizați în vecinătatea atomului de la care au luat naștere, adică golul și electronul excedentar se găsesc pe același atom. O astfel de excitație se poate deplasa de la atom la atom prin transfer rezonant. Excitonii de tip Frenkel se întâlnesc cel mai adesea în cristalele de halogenuri cristaline pe ionii negativi de halogen.

Nu există o diferență principială între cele două tipuri de excitoni, diferența fizică constând în raza lor de acțiune, adică de gradul de separare a electronului și golului, așa cum este ilustrat în figura 4.20.

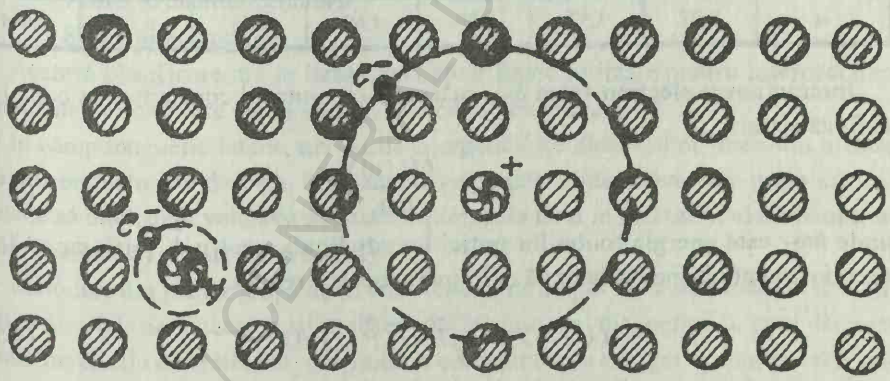


Fig. 4.20
Excitoni cu rază de acțiune mică și mare

Impurificarea cristalelor polare, de exemplu, a α-Fe_2O_3 cu Ti^{4+} duce la apariția de ioni Fe^{2+} în masa ionilor Fe^{3+}. Pentru respectarea neutralității locale, ionul Fe^{2+} va fi situat în vecinătatea Ti^{4+}, astfel încât centrul $[Fe^{2+}, Ti^{4+}]$ va constitui un centru donor. electronul suplimentar 3d al ionului Fe^{2+} poate efectua salturi la alți ioni Fe^{3+} vecini, constituind un purtător de curent.

Prin impurificare cu ioni de valență inferioară, pot fi induse goluri pe ionii de bază. Astfel, prin impurificarea NiO cu ioni de Li^+, vor apare ioni Ni^{3+} care au o sarcină pozitivă suplimentară în raport cu ceilalți ioni de nichel. Ansamblul $[Li^+,Ni^+]$ constituie un centru acceptor. O astfel de sarcină, în cristale polare, polarizează rețeaua în jurul ei prin distorsiune locală: electronii, de exemplu, vor atrage cationii din jur, dar vor respinge anionii. Această polarizarea va crea un câmp electric local, care va autolocaliza sarcina prin micșorarea energiei ei. Ansamblul electron-câmp de deformare locală constituie polaronul. Dacă zona de polarizare se întinde pe o regiune de ordinul de mărime al unei constante de rețea, polaronul se numește de rază mică sau polaron mic, iar dacă această regiune se întinde pe mai multe constante de rețea, ansamblul constituie un polaron de rază mare sau polaron mare. Polaronii creează stări localizate în BI. Efectul de polarizare locală este mai mare în cristale ionice decât în cristale covalente, ceea ce se poate observa din tabelul 4.3.

Tabelul 4.3 Valorile constantei de cuplaj polaronice pentru o serie de cristale ionice și covalente

Cristalul	KCl	KBr	AgCl	AgBr	ZnO	PbS	InSb
α	3,97	3,52	2,00	1,69	0,85	0,16	0,014

Interacțiunea electron-rețea este măsurată cu ajutorul constantei de cuplaj α, definită astfel:

$$\alpha = 2\frac{\langle U(r)\rangle}{\hbar\omega_L}, \tag{4.52}$$

unde $\hbar\omega_L$ este energia fononilor optici longitudinali, pentru $\vec{K} = 0$, iar $\langle U(r)\rangle$ energia potențială medie datorată deformării locale a rețelei,

$$\langle U(r)\rangle = -\int \vec{D}(\vec{r})\,\vec{P}(\vec{r})\,d\Omega \tag{4.53}$$

cu $\vec{P}$ – polarizarea locală și $\vec{D}$ – inducția electrică corespunzătoare.

4.9 Metode experimentale de studiu al spectrului energetic al electronilor în solide

Metodele experimentale de studiu al structurilor energetice ale solidelor sunt cel mai adesea bazate pe examinarea unor fenomene fizice ce au loc în solide, prezența unor câmpuri magnetice. O trăsătură comună a tuturor metodelor este utilizarea unor câmpuri magnetice intense, în prezența cărora se observă mișcarea periodică

sau rezonantă a purtătorilor de sarcină. Dar natura mișcării periodice a purtătorilor este determinată de topologia și forma suprafeței izoenergetice (suprafața Fermi la metale). Prin urmare, metodele de studiu al structurii energetice zonale a corpului solid sunt metode specifice pentru determinarea topologiei și formei suprafețelor izoenergetice.

În funcție de intensitatea câmpului magnetic aplicat și de fenomenul observat, am putea clasifica metodele de studiu al spectrului energetic al electronilor în două grupe.

Primul grup de metode se referă la studiul următoarelor fenomene:

1) fenomene de transport;
2) rezonanța ciclotronică;
3) efectul pelicular anormal;
4) rezonanța magnetoacustică Pippard.

Cel de-al doilea grup de metode se ocupă cu observarea și studiul fenomenelor:

5) rezonanță magnetoacustică cuantomecanică;
6) efecte cuantice de dimensiune;
7) efecte cuantooscilatorii;
8) fenomene optice.

Această clasificare are la bază conceptele fizice utilizate pentru interpretarea fenomenelor observate ale mecanicii clasice sau cuantice.

În câmp magnetic intens, nivelurile energetice ale electronilor liberi din metale și semiconductori se despică. Prin câmpuri magnetice intense sau mai puțin intense trebuie să înțelegem valoarea acestora raportată la tăria interacțiunii electronului în atom (moleculă) și sistem (structură).

Metodele din prima grupă au la bază fenomene ce pot fi interpretate în termenii fizicii cuasiclasice; acestea sunt observate în câmpuri magnetice în care distanța dintre nivelurile discrete, $\hbar\omega$, este mică în comparație cu energia excitației exterioare. Spectrul energetic al electronilor are un caracter cuasicontinuu. Sub acțiunea unei excitații exterioare, electronii trec ușor de pe un nivel Landau pe altul și din acest motiv cuantificarea energiei nu este strict necesară pentru analiza mișcării electronilor. Metodele din cea de-a doua grupă utilizează fenomene a căror înțelegere este condiționată de luarea în considerare a cuantificării energiei electronilor. Aceste fenomene sunt observabile în câmpuri magnetice intense în care distanța dintre nivelurile Landau, $\hbar\omega$, este sufucuent de mare comparativ cu energia excitației exterioare. Tranziția electronilor de pe un nivel Landau pe altul are un caracter rezonant.

Desigur, se poate face o clasificare a metodelor de studiu al spectrului energetic al electronilor, având la bază fenomenele observate în general și anume metode bazate pe:

1) fenomene de transport;
2) fenomene oscilatorii;
3) fenomene de rezonanță;
4) fenomene optice.

O prezentare mai detaliată a unor metode se găsește în *Suprafața Fermi*, de I.D. Bursuc și *Calculul benzilor de energie în corpul solid*, autori I. Pop și V. Crișan.

4.9.1 *Fenomene de transport*

Din punct de vedere experimental, metoda fenomenelor de transport este cea mai convenabilă, deoarece presupune o tehnică simplă și nu necesită monocristale de înaltă perfecțiune și puritate. Metoda are la bază fenomenele galvanometrice și piezomagnetice și constă în determinarea magnetorezistenței, tensiunii Hall sau a piezorezistenței electrice în câmpuri magnetice intense, având diferite orientări în raport cu axele cristalografice ale cristalului de studiat. Rezultatele măsurătorilor ne permit determinarea compnentelor tensorului magnetorezistenței ρ_{ij} în funcție de intensitatea câmpului magnetic aplicat.

În cazul metalelor și semiconductorilor, efectul magnetorezistiv se datorește: a) existenței unei legi de distribuție a electronilor după viteze (energii) și b) anizotropiei drumului liber mediu sau a timpului de relaxare a purtătorilor. Dacă toți electronii ar avea aceeași energie (viteză), atunci la aplicarea câmpului magnetic, câmpul Hall ar compensa total forța Lorentz și toți electronii s-ar deplasa în cristal fără să-și modifice traiectoria. Electronii având însă viteze diferite, conform legilor de distribuție, câmpul Hall compensează parțial forța Lorentz care depinde de viteza electronilor. electronii cu viteze mai mari sau mai mici decât viteza medie, fiind deviați, suferă un număr mai mare de ciocniri decât în absența câmpului magnetic și astfel apare o rezistență electrică mai mare în direcția câmpului electric (fig. 4.21 a).

Conform legii lui Ohm se poate scrie, în general:

$$\vec{j} = \sum_i \vec{j}_i = \sum_k \sigma_{ik}(\vec{B})\,\vec{\mathscr{E}}_k, \qquad (4.54)$$

unde $\sigma_{ik}(\vec{B})$ sunt componentele tensorului magnetoconductivității, iar $\vec{\mathscr{E}}_k$ componentele câmpului electric efectiv, $\vec{\mathscr{E}}_k = (\vec{\mathscr{E}}_{aplicat} + \vec{\mathscr{E}}_{Hall})$; $\vec{B}$ inducția magnetică.

Tensorul conductivității totale, $\sigma_{ik}^{tot}(\vec{B})$, al unui cristal multizonal se obține prin sumarea componentelor corespunzătoare tuturor suprafețelor izoenergetice. Tensorul magnetorezistivității se va scrie ca $\rho_{ik}^{tot} = [\sigma_{ik}^{tot}]^{-1}$, care poate fi măsurat direct experimental și depinde de concentrația diferitelor tipuri de purtători. Se poate determina astfel mobilitatea purtătorilor de sarcină și de aici informații cu privire la starea energetică a purtătorilor.

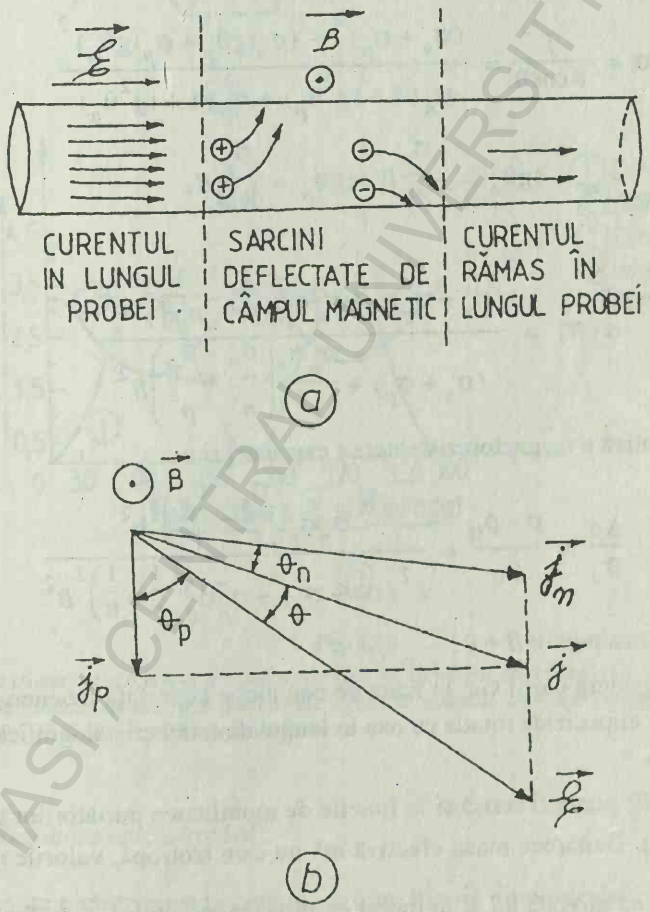


Fig. 4.21

a) Deflexia purtătorilor de sarcină și b) reprezentarea schematică a vectorilor densitate de curent, pentru un eșantion cristalin supus acțiunii simultane a unui câmp electric $\vec{\mathcal{E}}$ și magnetic $\vec{B}$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul unui eșantion cristalin supus simultan acțiunii unui câmp electric longitudinal $\vec{\mathscr{E}}$, cât și unui câmp magnetic transversal de inducție $\vec{B}$, pentru conductivitatea electrică se poate scrie (fig. 4.21 b):

$$\sigma = \frac{j}{\mathscr{E}\cos\theta};\ \sigma_n = \frac{j_n}{\mathscr{E}\cos\theta_n};\ \sigma_p = \frac{j_p}{\mathscr{E}\cos\theta_p}. \tag{4.55}$$

Conductivitatea electrică totală se mai poate scrie:

$$\begin{cases} \sigma = \dfrac{j}{\mathscr{E}\cos\theta} = \dfrac{(\sigma_n+\sigma_p)^2 + (\sigma_n \operatorname{tg}\theta_p + \sigma_p \operatorname{tg}\theta_n)^2}{\sigma_n(1+\operatorname{tg}^2\theta_p) + \sigma_p(1+\operatorname{tg}^2\theta_n)} \\ \operatorname{tg}\theta_n = -\dfrac{\sigma_n}{en}B;\ \operatorname{tg}\theta_p = \dfrac{\sigma_p}{|e|p}B, \end{cases} \tag{4.56}$$

de unde

$$\sigma(B) = \frac{(\sigma_n+\sigma_p)^2 + \sigma_n^2\sigma_p^2\left(\dfrac{1}{pe} - \dfrac{1}{n|e|}\right)^2 B^2}{(\sigma_n+\sigma_p) + \dfrac{\sigma_n\sigma_p}{e^2}\left(\dfrac{\sigma_n}{n^2} + \dfrac{\sigma_p}{p^2}\right)B^2} \tag{4.57}$$

Variația relativă a magnetorezistenței se exprimă prin:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho-\rho_0}{\rho_0} = \frac{\sigma_n\sigma_p\left(\dfrac{\sigma_n}{n} + \dfrac{\sigma_p}{p}\right)^2 b^2}{e^2(\sigma_n+\sigma_p) + \sigma_n^2\sigma_p^2\left(\dfrac{1}{p} - \dfrac{1}{n}\right)^2 B^2} \tag{4.58}$$

cu ρ_0 rezistivitatea pentru $B = 0$.

Dacă se consideră cazul Ge, în zona de conducție suprafața izoenergetică ar fi formată din opt elipsoizide rotație cu axa în lungul direcției cristalografice (111), ca în figura 4.22 a.

Relația (4.58) poate fi scrisă și în funcție de mobilitatea purtătorilor de sarcină ($\mu = |e|\tau/m^*$). Deoarece masa efectivă m^* nu este izotropă, valorile raportului $\Delta\rho/\rho_0$ variază cu direcția lui $\vec{B}$ în raport cu direcția curentului $\vec{j}$. În figura 4.22 b sunt date valorile magnetorezistenței pentru un monocristal de Si în funcție de unghiul dintre $\vec{\mathscr{E}}$ și $\vec{B}$.

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

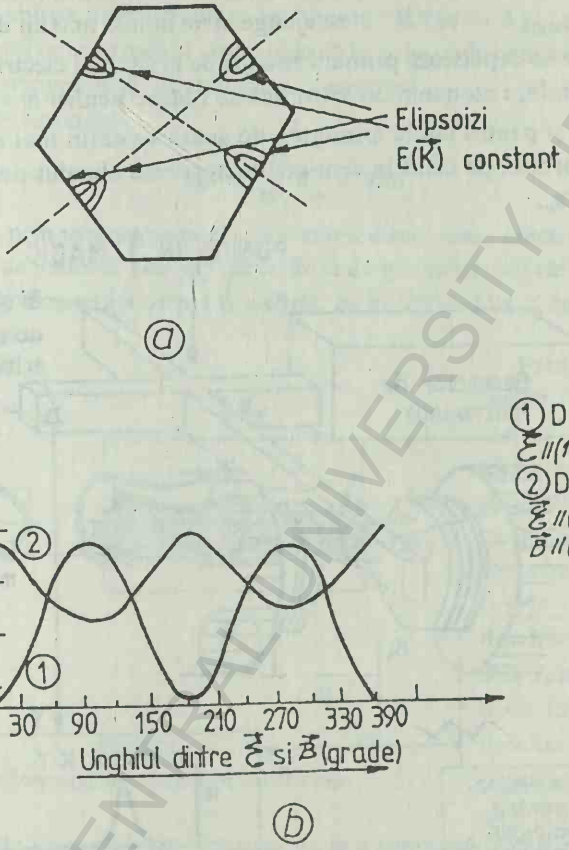


Fig. 4.22

a) Suprafețe izoenergetice la Ge, în zona de conducție, în lungul direcției (111); b) Variația magnetorezistenței în funcție de direcțiile posibile ale câmpului magnetic în raport cu direcțiile câmpului la Si de tip n: $T = 78$ K, $B = 0{,}44$ T (G. Salardénne).

4.9.2 *Rezonanța ciclotronică*

Rezonanța ciclotronică presupune o tranziție de dipol electric între nivelurile Landau. Pentru a obține pe cale experimentală acest tip de rezonanță, proba (metalică sau semiconductoare) se excită cu o radiație de frecvență ω bine determinată și se aplică un câmp magnetic continuu ($\vec{B}$) a cărui intensitate este variată până când

BCU "ASTRA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

curentul electric care străbate proba atinge intensitatea maximă. În acest caz, $\omega_{rad} \approx \omega_{ciclotronică} = e / m_c^* B_0$ și se ajunge la un număr maxim de purtători de sarcină liberi care se deplasează primind energie de la câmpul electric al radiației incidente. La metale, rezonanța ciclotronică se obține pentru $\omega = n\omega_c$ (n – număr întreg), adică și pentru unele armonici, de aceea se obțin mai multe maxime pe curba de absorbție, pe când la semiconductori este absolut necesară realizarea condiției $\omega = \omega_c$.

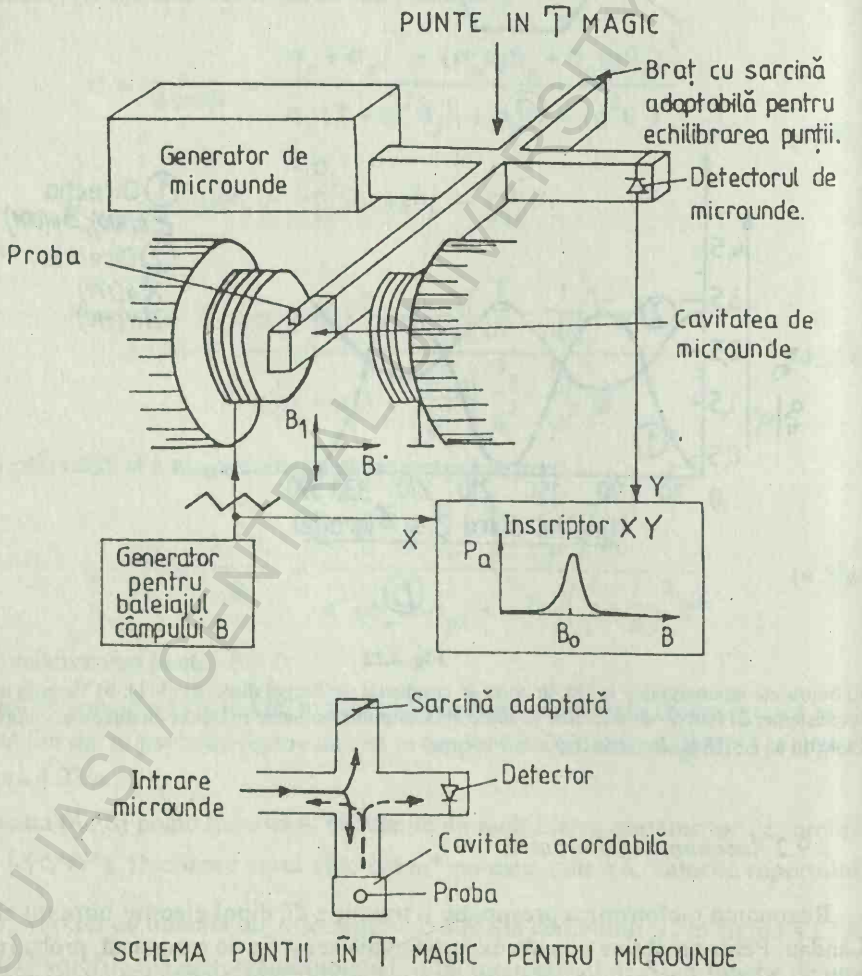


Fig. 4.23

Schema bloc a unui spectrometru pentru studiul rezonanței ciclotronice

În figura 4.23 se dă schema bloc a unui spectrometru de rezonanță magnetică de microunde. Deosebirea practică dintre rezonanța ciclotronică și rezonanța magnetică constă în felul cum se așează proba plasată în zona unde componenta electrică a câmpului electromagnetic de microunde este maximă.

Din condiția de rezonanță,

$$\hbar\omega = \frac{\hbar e}{m_c} B_o = \hbar\omega_c, \tag{4.59}$$

se stabilește ω_c și prin urmare se poate determina direct masa efectivă ciclotronică m_c^* a purtătorilor de sarcină. Dar m_c^* depinde și de geometria suprafețelor izoenergetice. Suprafețele izoenergetice pot fi închise, ca în figura 4.24 a, sau deschise, ca în figura 4.24 b.

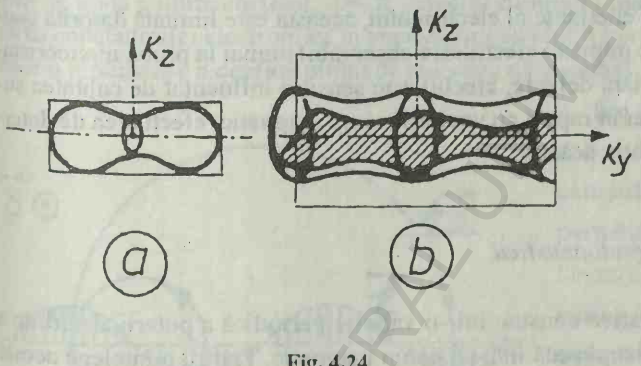


Fig. 4.24
Suprafețe izoenergetice a) închise și b) deschise

Prin urmare, traiectoriile electronice impuse de mișcarea ciclotronică de pe suprafețele izoenergetice închise sunt traiectorii închise. Suprafețele izoenergetice deschise pot cuprinde atât traiectorii electronice închise, cât și deschise, în funcție de orientarea axei k_z – normală la planul secțiunii prin suprafața izoenergetică. Trecerea de la o suprafață izoenergetică de energie $E(k)$ la alta de energie $E(k) + \delta(E)$ este însoțită de o variație δS a ariei secțiunii acestor suprafețe în planul k_z = const. Masa efectivă ciclotronică m_c^* depinde de aceste variații

$$m_c^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial E}. \tag{4.60}$$

Această relație se aplică bine în cazul secțiunilor suprafețelor extremale, suprafețe cu arie maximă. Dacă $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$ și $m_c^* > 0$, purtătorul de sarcină este un electron; pentru $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$ și $m_c^* < 0$, purtătorul de sarcină este un gol.

Între masa efectivă ciclotronică m_c^* și tensorul masei efective a electronului există relația:

$$\frac{1}{m_c^{*2}} = \frac{\cos^2\theta}{m_l^{*2}} + \frac{\sin^2\theta}{m_l^* m_t^*}, \tag{4.61}$$

unde θ este unghiul dintre direcția câmpului magnetic și cea a axei k_z, iar m_l^* și m_t^* sunt componentele transversale și longitudinale ale masei efective electronice.

În varianta Azbel-Kaner, rezonanța ciclotronică impune ca adâncimea de pătrundere a câmpului electromagnetic să fie mai mică decât drumul liber mediu al electronilor (efectul pelicular anomal-anomal skin effect), câmpul magnetic fiind orientat paralel la suprafața eșantionului. Efectul pelicular anomal are loc la temperaturi suficient de joase și frecvențe suficient de înalte când lungimea drumului liber mediu crește iar legea lui Ohm nu mai este valabilă.

Deși metoda rezonanței ciclotronice (diamagnetice) este poate cea mai eficientă pentru studiul spectrului energetic al electronului, aceasta este limitată datorită condițiilor tehnice deosebite impuse: efectuleste observabil numai la probe monocristaline de înaltă puritate și fără defecte, efectul este sensibil influențat de calitatea suprafeței și de orientarea ei în raport cu vectorul câmp magnetic, efectuarea de determinări la temperaturi relativ scăzute.

4.9.3 *Rezonanța magnetoacustică*

Efectele magnetoacustice constau într-o variație periodică a puterii absorbite a ultrasunetelor într-o probă plasată într-un câmp magnetic. Pentru a înțelege aceste efecte vom face mai întâi câteva referiri privitoare la influența propagării sunetului asupra electronilor de conducție dintr-un cristal.

Propagarea undelor ultrasonore printr-un solid determină deplasări locale ale sarcinilor pozitive (ionii din nodurile rețelei), prin urmare se produce o deformare a câmpului cristalin (fononic) care provoacă o acțiune suplimentară asupra electronilor de conducție și astfel conductivitatea electrică se modifică. La propagarea unei unde ultrasonore printr-un cristal se formează așa-numitele regiuni "de compresie" și "rarefiate", ceea ce are ca efect apariția unei variații periodice a densității de sarcină spațială, această variație deplasându-se împreună cu unda. Aceasta se explică prin deplasarea electronilor de valență de la regiunile "de compresie" (adică de densitate mare de miezuri ionice) către cele rarefiate și apariția unei sarcini spațiale pozitive în regiunea "de compresie" și a uneia negative în regiunea "rarefiată". Se formează astfel în cristal un câmp electric local cu o distribuție periodică. Dacă viteza Fermi a electronilor, v_F, este de câteva ordine de mărime mai mare decât viteza sunetului, v_s (valoarea medie a acestora în metale este: $v_F \sim 10^8$ cm/s, $v_s \sim 10^5$ cm/

s), câmpul electric al electronilor este practic fixat (înghețat) în orice moment. Fiind antrenați de către câmpul electric local, electronii suferă împrăștieri pe fononi, fenomen cunoscut sub numele de antrenare prin ciocnire (*collision-drag*) și atunci transferă către rețea energia lor preluată de la undele ultrasonore. Acest fenomen este cunoscut sub numele de *surf-riding* (alunecare pe valuri). Natura proceselor de interacțiunea dintre deformările rețelei cristaline și electroni depinde foarte mult de domeniul de frecvență al undelor ultrasonore și de drumul liber mediu al electronilor.

Să considerăm acum cazul interacțiunii electronilor de conducție cu undele ultrasonore în prezența unui câmp magnetic $\vec{B}$.

În cazul frecvențelor joase, când drumul liber mediu este mai mic decât lungimea de undă a ultrasunetelor, $l \ll \lambda_s$, efectul câmpului magnetic constă în modificarea concentrației electronilor în vecinătatea nivelului Fermi și prin urmare se produce o modificare a coeficientului de atenuare ultrasonoră.

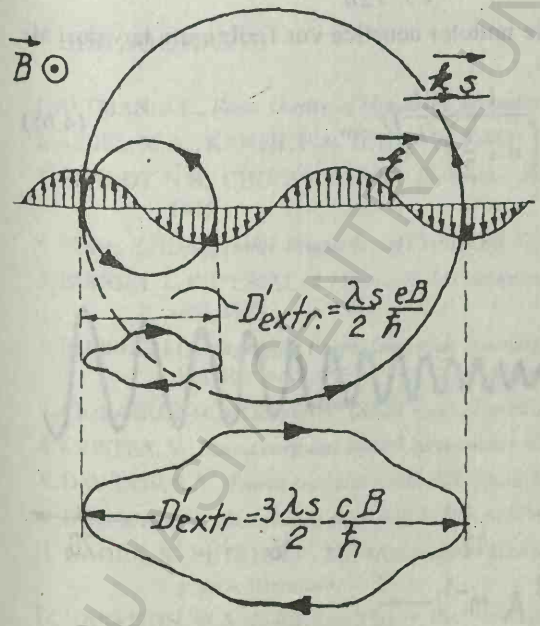


Fig. 4.25
Forma traiectoriilor reale și reciproce ale electronilor în prezența ciclotronică magnetoacustică Pippard

Fie domeniul frecvențelor înalte, $l > \lambda_s$. Considerăm cazul câmpului magnetic direcționat perpendicular pe planul de polarizare al undei, adică planul în care se găsesc vectorul undei sonore $\vec{k}_s$ și vectorul câmp electric $\vec{\varphi}$ asociat undei acustice. Pentru câmpuri magnetice intense electronii vor executa o mișcare ciclotronică într-un plan perpendicular la $\vec{B}$, adică în planul $(\vec{k}_s, \vec{\varphi})$. Acest fenomen este cunoscut sub numele de rezonanță magnetoacustică Pippard sau efect magnetoacustic transversal. În figura 4.25 se dă forma traiectoriilor reale și reciproce ale electronilor în mișcarea rezonantă magnetoacustică.

Pippard a interpretat acest fenomen prin analogie cu efectul de Haas-van Alphen. Electronii de pe traiectoriile închise vor absorbi energie maximă de la undele ultrasonore, producând o atenuare maximă, dacă se găsesc în planele extremale ale suprafeței Fermi și se vor deplasa paralel cu planele undei ultrasonore. Pentru astfel de electroni este îndeplinită condiția:

$$D_{extr} = (2n+1)\frac{\lambda_s}{2}, \tag{4.62}$$

unde D_{extr} reprezintă diametrul orbitei extremale a unui electron în direcția vectorului $\vec{k}_s$. D_{extr} poate fi scris și în funcție de diametrul secțiunii extremale D'_{extr} a suprafeței Fermi în direcția vectorului de polarizare a undei acustice:

$$D_{extr} = \frac{2\hbar}{eB} D'_{extr}, \tag{4.63}$$

de unde

$$D'_{extr} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\lambda_s \frac{eB}{2\hbar}. \tag{4.64}$$

Rezultă că maximele de absorbție ale undelor acustice vor fi obținute la valori ale câmpului magnetic, B_n:

$$B_n = \frac{1}{\left(n+\frac{1}{2}\right)} \frac{2\hbar}{e\lambda_s} D'_{extr}. \tag{4.65}$$

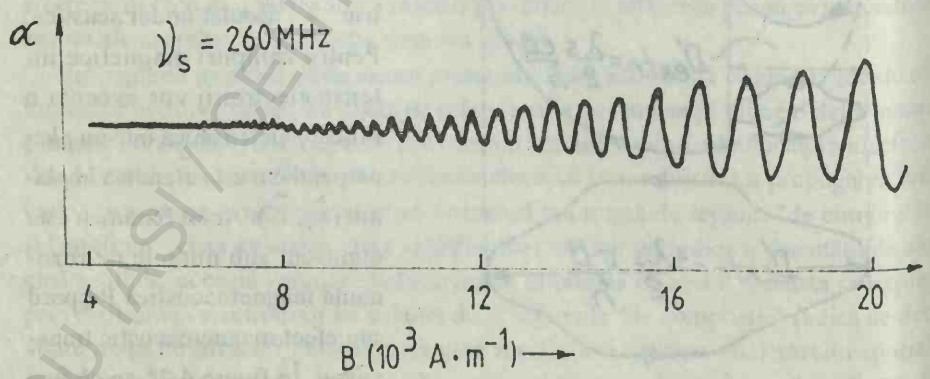


Fig. 4.26
Curba de absorbție în rezonanța magnetoacustică pentru Mg
(J.B. Ketterson, R.W. Stark, *Phys.Rev.*, 156, 784, 1967)

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Maximele de absorbție se repetă periodic în câmp magnetic reciproc $\frac{1}{B}$ cu perioada

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{e\lambda_s}{2\hbar} \cdot \frac{1}{D'_{extr}} . \tag{4.66}$$

Cunoașterea perioadei maximelor de absorbție face posibilă determinarea diametrului secțiunii extremale a suprafeței Fermi într-o direcție perpendiculară pe planul vectorilor $\vec{k}_s$ și $\vec{B}$. În figura 4.26 este dată curba de absorbție în rezonanța magnetoacustică pentru Mg. Condiția de rezonanță este satisfăcută în domeniul temperaturilor joase.

În câmpuri magnetice puternic cuantificate, pentru $\hbar\omega > \hbar\omega_f$, are loc o absorbție gigant de energie de la câmpul electric asociat undei acustice, spectrul de absorbție constând din picuri înguste, înalte și periodice. Acest fenomen este cunoscut sub numele de rezonanță magnetoacustică cuantomecanică și se datorește interacțiunii rezonante dintre electronii cristalului și fononii acustici de energie $\hbar\omega_f$.

BIBLIOGRAFIE

1. ALTMAN, S.L., *Band Theory of Metals the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1970
2. AZBEL, M. Ia., KANER, E.A., JETF, 3(1956)772
3. BRANDT, N.B., CHUDINOV, S.M., *Electronic Structure of Metals*, Mir Publishers Moscow, 1975
4. BUBE, R.H., *Electronic Properties of Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1974
5. BUNGET, I., POPESCU, M., *Fizica dielectricilor solizi*, Edit. Științifică și Enciclopedica, București, 1978
6. BURSUC, I.D., *Suprafața Fermi. Suprafețe izoenergetice în metale*, Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1979
7. CIOBANU, GH., CONSTANTINESCU, C., *Fizica stării solide*, Edit. Tehnică, București, 1982
8. CRISTEA, V., *Fizica corpului solid*, Universitatea Cluj-Napoca, 1988
9. DAVÎDOV, S.A., *Teoria corpului solid*, Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1982
10. DOLOCAN, V., *Electronica stării solide*, Partea I, Universitatea București, 1979
11. GÂDEA, S., PETRESCU, M., *Metalurgia fizică și studiul metalelor*, Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1979
12. HARRISON, W.A., *Solid State Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970
13. KIREEV, P.S., *Fizica semiconductorilor*, Edit. Științifică și Enciclopedica, 1977
14. KUBO, R., NAGAMYA, T., *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 1969
15. LUCA, E., BARBOIU, V., *Analiza structurală prin metode fizice*, Vol.1, Edit. Academiei, București, 1984

16. MOTT, N.F., DAVIS, E.A., *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Vol.1, Clarendon Press, Oxford, 1979 (sau trad. în lb. rusă, Moskva, Mir, 1982)

17. MUȘCUTARIU, I., *Fizica solidului și semiconductorilor*, Universitatea Timișoara, 1982

18. NICOLAESCU, I.I., CANȚER, V.G., TIGHINEANU, I.M., *Fizica corpului solid*, Partea a II-a, Chișinău, 1991

19. NICULA, AL., *Fizica semiconductorilor și aplicații*, Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1975

20. POP, I., CRIȘAN, V., *Calculul benzilor de energie în corpul solid*, Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1987

21. RUSU, GH., *Semiconductori organici*, Edit. Tehnică, București, 1982

22. SAH, C.T., *Fundamentals of Solid State electronics*, World Scientific, New York, 1991

23. SALARDÉNNE, G., Thèse, Bordeaux, 1965

24. SCOTT, C.G., REED, C.E., eds., *Surface Physics of Phosphors and Semiconductors*, Academic Press, New York, 1975

25. SOROHAN, M., *Proprietăți fizice ale metalelor sub presiune hidrostatică*, Edit. Tehnică, București, 1988

26. SOOS, E., *Modele discrete și continue ale solidelor*, Ed. Științifică, București, 1974

27. VONSOVSKI, S.V., KATNELISON, M.I., *Elektronnaia struktura i svoistva tverdih tel*, Akademia Nauk SSSR, Sverdlovsk, 1982

28. WANG, F.F.Y., *Introduction to Solid State Electronics*, North-Holland, Amsterdam, 1989

29. YUSSOUFF, M., ed., *Electronic Band Structure and its Applications*, Proceedings of the International School on Electronic Band Structure and its Applications, Indian Institute of Technology, Kanpur, India (1986), Springer-Verlag, Berlin, 1987

30. ZIMAN, J.M., *Electronics in Metals*, Taylor and Francis, London, 1970

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

STRUCTURA SUPRAFEȚELOR

CAPITOLUL 5

5.1 Introducere

O suprafață poate fi privită ca o fază distinctă a materiei, cu proprietăți fizice și chimice care diferă de proprietățile masivului și ale fazei moleculare gazoase. Delimitarea volumului la suprafață creează o condiție nouă de graniță, cu reducerea numărului de coordonate, ceea ce permite rearanjări electronice cât și geometrice.

Condiția de minim a energie totale a atomilor de suprafață permite rearanjarea acestora în poziții care nu sunt caracteristice volumului. În cazul cel mai simplu poate avea loc o extensie sau o contracție a distanței dintre planul de suprafață și următorul plan (interior), în timp ce într-un caz extrem periodicitatea bidimensională a suprafeței poate să difere de cea a volumului.

Proprietățile electronice ale suprafeței trebuie să reflecte mult mai mult caracterul de localizare la suprafață decât în volum, incluzând posibilitatea apariției stărilor locale de suprafață sau a stărilor "de rezonanță" pe suprafață.

Suprafețele curate pot avea orbitali extrem de localizați, echivalenți legăturilor "oscilante" din chimia compușilor moleculari și legături formate când un atom (moleculă) străin(ă), fiind adsorbit(ă), este localizat(ă) într-un "complex de suprafață".

5.2 Elementele structurii de suprafață. Notații

Un cristal ideal periodic are o rețea de suprafață periodică ideală bidimensională. Unitatea structurală a rețelei bidimensionale va fi un "ochi" de rețea și este definită de doi vectori unitate de ochi, a_1, a_2. O structură de suprafață definită de astfel doi vectori ai unui "ochi" unitate de rețea este numită structură (1x1).

Frecvent, periodicitatea structurii de suprafață este diferită de aceea ideală datorită rearanjării la suprafață a atomilor constituenți sau datorită atomilor adsorbiți. Pentru astfel de suprastructuri se folosesc două notații: notația Wood și notația matriceală.

În notația Wood, lungimea vectorilor "ochi" unitate $\vec{a}_1^s$, $\vec{a}_2^s$ ai suprastructurii este un multiplu al lungimii vectorilor $\vec{a}_i$, iar direcțiile lor sunt date prin unghiul de rotație α^s al "ochiului" unitate suprastructurală relativ la "ochiul" unitate ideală: $\left(\frac{a_1^s}{a_1} \times \frac{a_2^s}{a_2}\right)\vec{R}(\alpha^s)$. Câteva exemple de astfel de notații sunt date în figura 5.1.

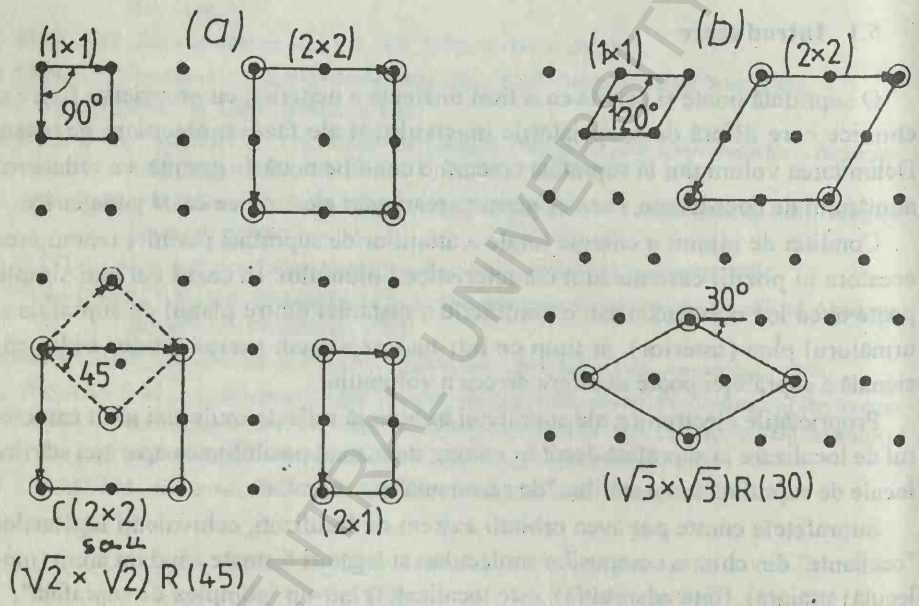


Fig. 5.1

Notația Wood pentru structuri simple: • – atomii substratului, o – atomii de pe suprafață. a) Substrat cu simetrie pătratică; b) Substrat cu simetrie de ordinul șase. Notația c se referă la o structură centrată; structura (2x2) poate fi scrisă și ca p(2x2) cu p notația pentru o rețea primitivă, când lipsește atomul din centrul de simetrie al unității structurale.

Prin definiție, această notație este aplicabilă numai dacă ambele axe sunt rotite cu același unghi, dar poate fi ușor generalizată prin specificarea a două unghiuri α_1^s, α_2^s.

În notația matriceală, vectorii $\vec{a}_1^s$, $\vec{a}_2^s$ sunt exprimați prin componentele lor, a_{11}^s, a_{12}^s, a_{21}^s, a_{22}^s în raport cu vectorii "ochiului" unitate ideală $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_1^s \\ \vec{a}_2^s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}^s & a_{12}^s \\ a_{21}^s & a_{22}^s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = A^s \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \tag{5.1}$$

De exemplu, matricele suprastructurilor prezentate în figura 5.1 sunt:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \text{ și } \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}. \tag{5.2}$$

Notația matriceală este permisă pentru unghiuri diferite între vectorii "ochiului" unitate structurală ideală și aceia ai suprastructurii și face posibilă trecerea cu ușurință de la rețeaua reală la cea reciprocă, care este răspunzătoare de producerea figurilor în difracția electronilor de energie joasă (DEEJ). Legătura dintre rețeaua directă și cea reciprocă, caracterizată prin vectorii $\vec{b}_i$, $\vec{b}_i^s$ se face cu ajutorul matricei $B^s = (\tilde{A}^s)^{-1}$ și anume:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1^s \\ \vec{b}_2^s \end{pmatrix} = B^s \begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{|A^s|} \begin{pmatrix} a_{22}^s & -a_{12}^s \\ -a_{21}^s & a_{11}^s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix}. \tag{5.3}$$

Utilizând notația matriceală, interpretarea suprastructurilor poate fi făcută strict matematic, fără construcții geometrice. De multe ori însă, este convenabil să facem o analiză grafică bazată pe procese fizice, care conduce la suprastructuri complicate legate de împrăștierile duble sau multiple ale fasciculului electronic incident în DEEJ: fiecare fascicul împrăștiat de stratul de suprafață acționează ca un fascicul primar pentru substrat și invers. Aria "ochiului" unitate al rețelei reciproce a suprastructurii în cm^2 dă exact gradul de acoperire în atomi/cm^2, dacă există câte un atom per "ochi" unitate al structurii reale.

5.3 Caracterizarea suprafețelor. Natura suprafeței corpurilor solide

Am putea face o clasificare a diverselor tipuri de suprafețe pe care le pot prezenta cristalele după cum urmează.

O suprafață cu strat de oxid format în condiții naturale (native) o numim **suprafață reală**, în timp ce o suprafață cu strat de oxid crescut pe cale termică (controlat) și când se produce o izolare intenționată a cristalului de mediul exterior se numește **suprafață stabilizată**.

Dacă stratul de oxid este evitat și suprafața nu conține atomi străini, suprafața o numim **atomic curată**. Astfel de suprafețe se pot obține prin clivarea în vid și prezintă doar defecte de structură, în special dislocații. Planele de clivare naturală con-

stituie plane de mare densitate reticulară, perpendiculare pe direcțiile pe care forța de coeziune este minimă, ceea ce permite ca ruptura (clivarea) să se facă după fețe plane ale rețelei cristaline.

Dacă suprafața nu ar cuprinde nici defecte de structură, atunci ar constitui o **suprafață perfectă (ideală)**, la care proprietățile nu diferă cu nimic față de cele din volumul cristalului.

Atomii de la suprafața sunt legați chimic în mod diferit în comparație cu atomii din volum. Întreruperea rețelei cristaline creează legături nesatisfăcute orientate spre exterior. Echilibrul fiind rupt, este de așteptat ca și legăturile spre volum ale atomilor de suprafață (retrolegături) să sufere modificări.

La un semiconductor, legăturile covalente direcționale ale atomilor de suprafață sunt puternic alterate. În consecință, la suprafață are loc o restructurare care conduce la două tipuri de perturbații: a) rearanjarea (reconstrucția) suprafeței, constând în modificarea rețelei cristaline la suprafață prin deplasări ale atomilor în planul suprafeței; b) relaxarea suprafeței, în sensul modificării distanțelor perpendiculare între straturile de la (sub) suprafață. În urma rearanjării se poate forma o celulă unitară nouă, de suprafață, mai mare decât cea din volum, luând naștere suprastructuri de suprafață. Restructurarea suprafeței presupune rehibridizarea legăturilor nesatisfăcute, deplasarea atomilor ca și apariția defectelor de suprafață.

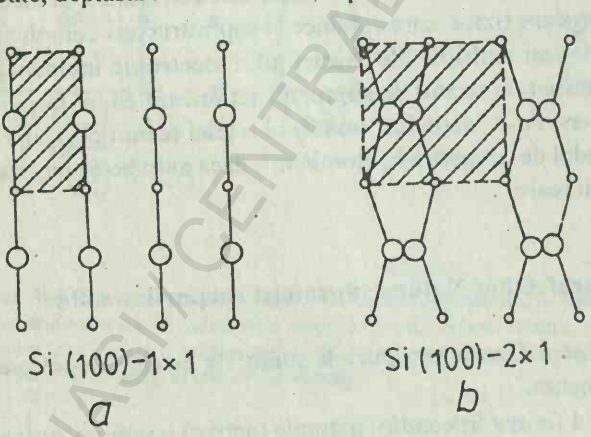


Fig. 5.2
Structura Si (100): a) ideală nestructurată – 1x1;
b) structura restructurată, modelul de "dimer" – 2x1.

De exemplu, Si(100) reprezintă două legături nesatisfăcute pe atom de suprafață. Există mai multe modele pentru restructurarea suprafeței. Unul din cele mai plauzibile este modelul de "dimer" cu simetrie 2x1 și prezentat în figura 5.2b; în figura 5.2a este prezentată structura ideală nestructurată. Suprafața este privită de sus, atomii din stratul de la suprafață sunt figurați prin cercuri mai mari, în timp ce atomii din al doilea strat prin cercuri mai mici. Zona hașurată reprezintă celula unitară la suprafață.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Suprafețele semiconductorilor compuși pot fi: a) polare, când numai un tip de atomi se găsește la suprafață, ca în cazul semiconductori lor $A^{III}B^{V}$ (100) sau (111); b) nepolare, când există la suprafață ambele tipuri de atomi, cum este cazul semiconductori lor $A^{III}B^{V}$ (100). Să considerăm în cele ce urmează suprafața GaAs (110), care este o față nepolară. Legăturile nesatisfăcute ale As (2 electroni $4s^2$) și Ga (1 gol p) conduc la o restructurare în urma căreia anionul (As) se deplasează înspre exterior, iar cationul (Ga) înspre interior; se produce așadar relaxarea suprafeței. În figura 5.3 este ilustrat modul de relaxare a suprafeței de clivare naturală a GaAs (110). Deplasările verticale au valori de 0,67-0,80 Å, atomul de As trecând într-o configurație mai accentuat piramidală, iar atomul de Ga într-una mai planară.

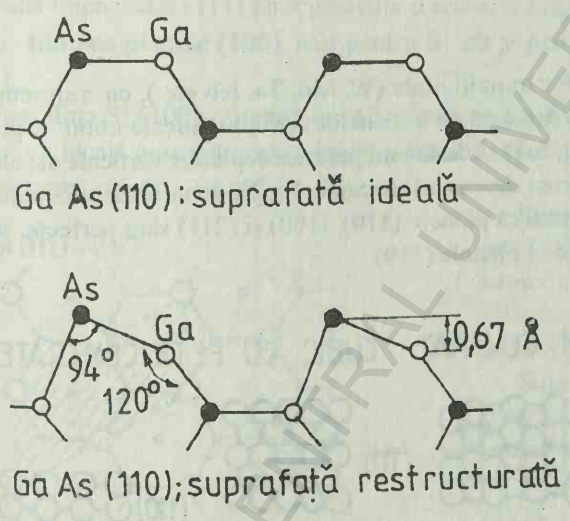


Fig. 5.3
Relaxarea suprafeței GaAs (110)

Proprietatea solidelor de a atrage și a reține la suprafață particule din faza gazoasă sau lichidă se numește adsorbție. Adsorbția poate fi: a) fizică (fizisorbție), când fixarea particulelor este asigurată de forțe de natură fizică, slabe, de exemplu forțe de tip Van der Waals; b) chimică (chimisorbție), când între particulele adsorbitului și atomii solidului adsorbant se formează legături chimice. Adsorbția poate induce o nouă restructurare a suprafeței solidului, precum și o redistribuție de sarcină electrică la suprafață.

Deplasarea reciprocă a particulelor constituente ale mai multor materiale aflate în contact, dintr-un material în altul, se numește interdifuzie. În urma interdifuziei materialele pot reacționa dând naștere la noi compuși chimici sau poate avea loc intermixarea (amestecarea) speciilor interdifuzate. De exemplu, interfața Au/Si este caracterizată, de obicei, printr-o intermixare puternică chiar la temperatura camerei. Stratul de Au conține Si atât segregat, cât și dizolvat în Au. Contactele între metale din grupa a III-a (Al, Ga) și suprafața nepolară a GaAs (110) se caracterizează prin

legături adatom-adatom de tărie apropiată celor dintre adatomi și semiconductor și care nu sunt direcționate. În schimb, contactele dintre metale din grupa a V-a (Sb, As) prezintă o legare puternică la suprafața GaAs (110), legătura adatom-semiconductor fiind puternic direcționată și având un caracter pronunțat covalent. Rehibridizarea parțială a orbitalilor atomilor la suprafață conduce la o nouă restructurare a suprafeței, ceea ce duce la crearea unei noi ordini pe distanțe mari.

5.4 Structuri ale suprafețelor

5.4.1 *Suprafețele metalelor*

Suprafața curată a metalelor tranziționale (W, Mo, Ta, Nb etc.), cu o structură cvc, are o simetrie structurală identică cu a planelor cristaline ideale obținute prin clivarea cristalului perfect (fig. 5.4). Aceasta nu permite deplasări verticale ale atomilor de suprafață sau extinderea dezordinii termice. Studii de microscopie ionică de câmp au pus în evidență faptul că planele (110), (100) și (211) sunt perfecte, suprafețe cu trepte observându-se în planele (110).

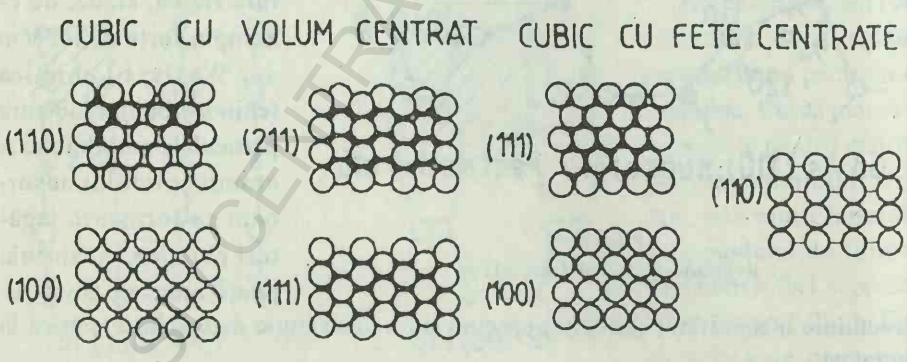


Fig. 5.4
Pozițiile atomilor unei suprafețe ideale pentru plane de înaltă simetrie ale unor metale cvc și cfc

Studiile DEEJ (difracția electronilor de energie joasă) indică pentru toate metalele cu structură cvc (Pt, Ni, Pd, Rh, Au, Ag, Cu) faptul că planele (111) curate au o simetrie (1x1). Pentru Ni, Pd, Cu planele de suprafață (100) au o simetrie (1x1), în

timp ce pentru Pt, Au și Ir au o simetrie (5x1). Planele (110) cu cel mai înalt grad de împachetare au pentru unele metale o simetrie (1x1), în timp ce pentru Pt manifestă o simetrie (2x1). Planele cu structură în treaptă ale Pt și care constau din planele treaptă (111) și (100) prezintă o simetrie (1x1).

5.4.2 *Suprafețele semiconductorilor*

Dintre semiconductori, cel mai bine sunt caracterizate suprafețele Si și Ge. Suprafețele plane (111) curate, obținute prin clivare în vid, au o simetrie (1x1). Planele de înaltă împachetare (111) pot prezenta o simetrie (7x7) pentru Si și (8x8) pentru Ge, în timp ce planele (100), atât pentru Si cât și pentru Ge, prezintă o simetrie (2x1).

Suprafața Si (100) prezintă două legături nesatisfăcute pe atom de suprafață. Structura ideală nestructurată prezintă o simetrie (1x1) în timp ce pentru suprafața restructurată simetria este (2x1), figura 5.2.

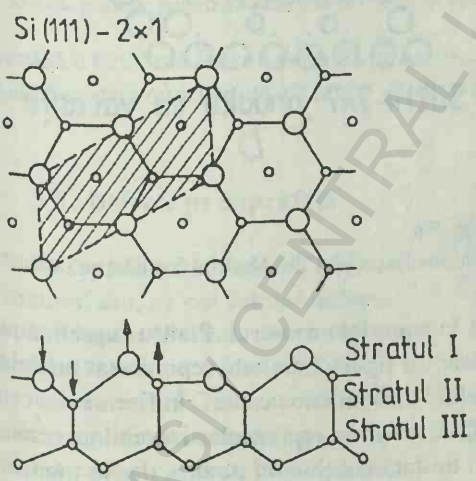


Fig. 5.5
Suprafața restructurată "ondulată" a Si (111) – 2x1. Mărimea cercurilor reprezentând atomii scade dinspre suprafața înspre volum.

Suprafața Si(110) este restructurată (4x5) sau (5x1) la temperatura camerei, suferind tranziții reversibile către simetria (2x1) la temperaturi ridicate (peste 600°C).

Suprafața Si(111) conține o legătură nesatisfăcută pe atom de suprafață și se prezintă sub trei forme de simetrie posibile: (1x1), (2x1), (7x7).

Suprafața Si(111) – 1x1 nestructurată este instabilă și se obține doar la temperaturi ridicate. Se poate obține în stare metastabilă, la temperatura camerei, în urma unei răciri rapide sau a stabilizării cu impurități în atmosferă controlată (H, Cl). Suprafața (1x1) ordonată suferă fenomenul de relaxare prin contracție și prezintă în banda interzisă a semiconductorului o bandă de stări de suprafață pe jumătate umplută, datorită legăturilor nesatisfăcute. Suprafața stabilizată cu impurități este relativ dezordonată.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Suprafața Si(111) – 2x1 este metastabilă și se poate obține prin clivare în vid. Restructurarea conduce la o structură ordonată, cu deplasări verticale de ordinul 0,1-0,2 Å. În figura 5.5 se reprezintă primele trei straturi de atomi și celula unitară (hașurată); mărimea reprezentării atomilor scade dinspre suprafață înspre volum. Deplasările verticale conduc la un transfer apreciabil de sarcină (~ 0,9 electroni/atom) de la atomii "coborâți" la cei "ridicați". Suprafața restructurată prezintă în banda interzisă a semiconductorilor două benzi (una ocupată, alta liberă), separate printr-o bandă interzisă a cărei lățime este de aproximativ 0,3-0,42 eV; spunem că suprafața are caracter semiconductor. La temperaturi peste 200°C se produce tranziția ireversibilă de la faza (2x1) la (7x7).

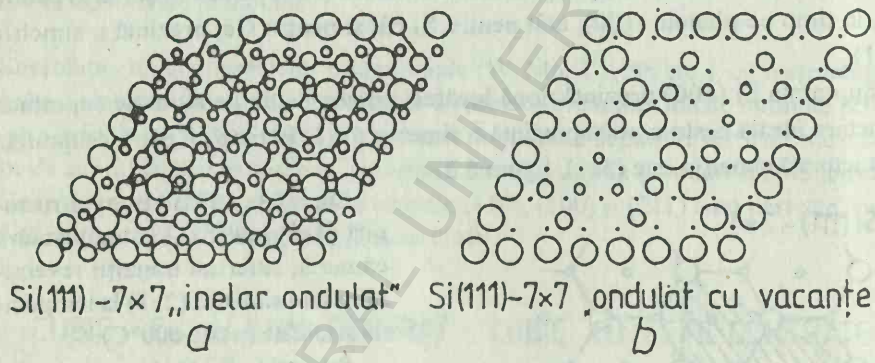


Fig. 5.6
Suprafața restructurată Si (111) – 7x7. a) Modelul "inelar ondulat"; b) Modelul "ondulat cu vacanțe".

Suprafața Si(111) – 7x7 este stabilă la suprafața camerei. Pentru suprafața restructurată s-au propus mai multe modele. În figura 5.6a este reprezentat modelul "inelar ondulat", iar în figura 5.6b modelul "ondulat cu vacanțe". În fiecare din cele două cazuri s-a reprezentat o celulă unitară, mărimea reprezentării atomilor scăzând dinspre suprafață înspre volum. Celula unitară conține 49 poziții, dar în modelul "ondulat cu vacanțe" numai 37 poziții sunt ocupate cu atomi, deci celula unitară conține aproximativ 25% vacanțe la suprafață. De obicei, suprafața restructurată Si(111) – 7x7 prezintă o bandă de stări de suprafață în banda interzisă a semiconductorului, deci suprafața are un caracter metalic.

Suprafețele semiconductorilor pot suferi restructurări induse de metale adsorbite. În figura 5.7 sunt prezentate două moduri posibile pentru adsorbția Al pe Si(111): simetria $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ cu celula unitară cuprinzând 3 atomi de Si și 1 atom de

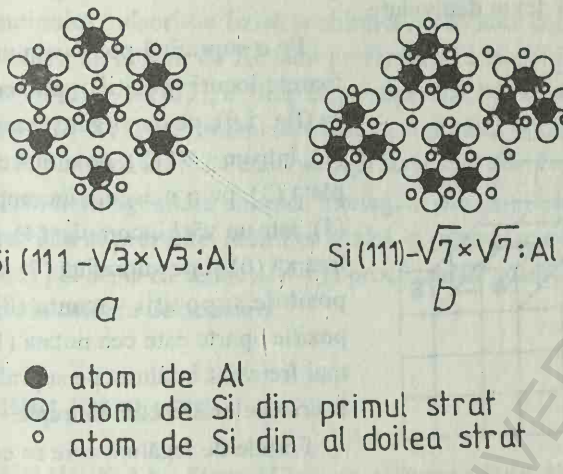


Fig. 5.7
Modele posibile pentru adsorbția atomilor de Al pe suprafața Si (111)

Al (fig. 5.7a); simetria ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$), cu celula unitară cuprinzând 7 atomi de Si și 3 afomi de Al (fig. 5.7b). Al participă cu electroni 3p la legăturile nesatisfăcute ale Si. Prin urmare, stările de suprafață intrinseci datorate legăturilor nesatisfăcute vor fi înlocuite cu noi stări energetice, extrinseci, datorate interacțiunii Al-Si.

În cazul adsorbției Ni la suprafața Si(111), în urma restructurării rezultă o structură inelară centrată pe atomul de Ni, cu simetrie ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$), fiecare celulă unitară cuprinzând 19 atomi de Si și 1 atom de Ni (fig. 5.8).

5.5 Defecte pe suprafață

Pe suprafața unui cristal, ca și în volumul său, se pot întâlni defecte punctiforme (defecte Schottky și Frenkel) sau liniare (dislocații).

Conform lui Gibbs, echilibrul dintre suprafața și volumul unui cristal este determinat de prezența defectelor de suprafață care pot duce la creșterea sau micșorarea energiei de suprafață. La scară atomică, suprafața unui cristal real nu este niciodată complet netedă. Chiar suprafața unui cristal ideal prezintă denivelări datorită mișcării termice a particulelor constituente. Se știe astfel că planele de suprafață cu indici Miller mici sunt netede

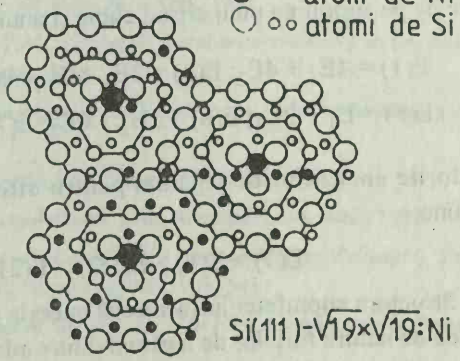


Fig. 5.8
Model de structură de suprafață pentru adsorbția Ni pe suprafața Si (111)

la temperaturi mici în raport cu temperatura de topire, în timp ce planele de suprafață cu indici Miller mari devin denivelate.

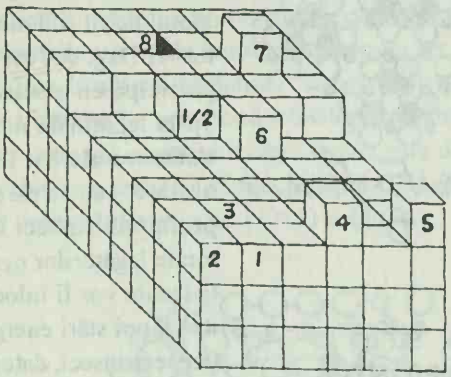


Fig. 5.9
Poziții caracteristice pe suprafața unui cristal cubic

Pe o suprafață pot exista următoarele locuri (poziții) caracteristice (fig. 5.9): pe o margine completă (1), într-un vârf (2), pe o față completă (3), pe o margine incompletă (4), într-un vârf incomplet (4), pe o treaptă (6) și pe suprafață (7). Sunt posibile și poziții vacante (8). O poziție aparte este cea notată (1/2), mai frecvent întâlnită pe suprafețele cristalelor crescute în trepte.

Forțele de legătură care se exercită asupra unei particule date de către vecinii ei naturali depind pronunțat de poziția exactă a acestora. Dacă energiile de legătură ale vecinilor cei mai apropiați și a următorilor sunt notate prin E_1 și E_2 (unde $E_2 \approx 0{,}1\ E_1$), atunci energia totală de legătură a unui constituent interior, în cazul metalelor cubice, de exemplu, se poate scrie: $E = 6E_1 + 12E_2$. Într-o manieră similară pot fi calculate energiile de legătură pentru pozițiile caracteristice de pe suprafața unui cristal cubic și anume:

$$E(1) = 4E_1 + 4E_2;\ E(2) = 3E_1 + 3E_2;\ E(3) = 5E_1 + 8E_2;\ E(4) = E_1 + 3E_2;$$
$$E(5) = E_1 + 2E_2;\ E(6) = 2E_1 + 6E_2;\ E(7) = E_1 + 4E_2;\ E(1/2) = 3E_1 + 6E_2.$$

Valorile energiilor de legătură pentru diferitele poziții descresc în următoarea ordine:

$$E(3) > E(1) > E(1/2) > E(2) > E(6) > E(7) > E(5).$$

Structura suprafeței influențează energia de adsorbție a atomilor străini care depinde de natura forțelor de legătură dintre adatom și atomul de suprafață. De asemenea, calitatea suprafeței este hotărâtoare în desfășurarea unor procese cum ar fi reacțiile catalitice de suprafață, rata desorbției sau reflexia inelastică a atomilor pe suprafață.

Prezența diferitelor plane cristaline pe suprafața unui cristal are drept consecință distribuția heterogenă a forțelor de adsorbție pe suprafață. Această heterogenitate

poate fi pusă în evidență prin experimente de emisie electronică de câmp, emisie termoionică, adsorbție fizică și chimică, activitate catalitică și acomodare termică. De exemplu, atomii de Xe sunt preferențial adsorbiți pe suprafața W la marginea planelor (100) și (111), în timp ce pe suprafața Mo sunt preferențial adsorbiți pe planele (120) și (116). Emisia de câmp la suprafața unor astfel de metale crește în regiunea planelor indicate când pe suprafață sunt adsorbiți atomi de Xe.

Prin heterogenitate chimică înțelegem prezența imperfecțiunilor într-un cristal, ca rezultat al prezenței atomilor străini în rețeaua gazdă. Chiar atomii străini pe suprafață pot servi ca centri activi în procesele de adsorbție și catalitice, ceea ce se reflectă în căldura de activare.

BIBLIOGRAFIE

1. ADAMSON, A.W., *Physical Chemestry of Surfaces*, Wiley, New York, 1990
2. BIENFAIT, M., *Current Topics in Materials Science*, vol.4, North-Holland, Amsterdam, 1980
3. CAGLIOTI, G., ed., *Atomic Structure and Mechanical Properties of Metals*, Proceedings of International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna, July 8-20, 1974 (North-Holland, Amsterdam, 1976), Course LXI
4. CHIAROTTI, G., ed., *Physics of Solid Surfaces, Subvolume a: Structure*, Springer-Verlag, Berlin, 1993
5. DASH, J.G., *Films on Solid Surfaces*, Academic Press, New York, 1975
6. DACALU, D., BREZEANU, GH., DAN, P.AL.,*Contactul metal-semiconductor în microelectronică*, Edit. Academiei, București, 1988
7. DIMA, I., MUNTEANU, I., *Materiale și dispozitive semiconductoare*, Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1980
8. DRAGANESCU, M., *Electronica corpului solid*, Edit. Tehnică, București, 1972
9. DOLOCAN, V., *Fizica joncțiunilor cu semiconductoare*, Edit. Academiei, București, 1982
10. DUKE, C.B., *Surface Structure of Tetrahedrally Coordinated Semiconductors: Principles, Practice and Universality*, Appl. Surf. Science, 65/66 (1993) 543
11. FEDMAN, L., MAYER, J.W., *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland, Amsterdam, 1986
12. HAGSTRUM, H.D., Science, 178 (1972) 275
13. HÖHLER, G., *Solid Surface Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1979
14. LÜTH, H., *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1995
15. MADIX, R.J., ed., *Surface Reactions*, Springer-Verlag, Berlin, 1994
16. MÖNCH, W., *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1995

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

17. MUȘCUTARIU, I., RĂILEANU, R., MUȘCUTARIU, E., *Elemente de structura și simetria cristalelor – SiO_2*, Universitatea Timișoara, 1986

18. RUSU, GH.I., *Semiconductori și aplicații*, Universitatea "Al. I. Cuza" Iași, 1976

19. VAN HOVE, M.A., TONG, S.Y., eds., *The Structure of Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1985

20. WEIGHTMAN, P., ed., *Surfaces: Statics, Dynamics and Growth*, Institute of Physics Publishing, London, 1989

21. de WETTE, F.M., ed., *Solvay Conference on Surface*, Springer-Verlag, Berlin, 1988, p.131

22. ZANGWILL, A., *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

FENOMENE DE EMISIE ELECTRONICĂ

CAPITOLUL 6

6.1 Introducere

Un rol important în funcționarea unor dispozitive îl are generarea de fascicule de electroni. Așa este cazul funcționării microscopului electronic, difractometrului cu electroni, microsondei electronice, tubului cinescop, celulei fotoelectrice etc.

Pe de altă parte, funcționarea unor dispozitive cu corp, solid, având încorporate joncțiuni din diverse materiale cum ar fi, de exemplu, joncțiunile metal-semiconductor, metal-izolator-semiconductor, metal normal-izolator-metal supraconductor, implică procese de generare de electroni sub acțiunea a diverși factori: temperatură, lumină, câmp electric etc.

Fenomenul de expulzare de electroni de către un solid atunci când acesta primește energie din exterior se numește emisie electronică. Electronul emis se poate afla ulterior în spațiul liber (vid, gaz) sub acțiunea unor câmpuri electrice sau (și) magnetice, sau poate să treacă într-un alt mediu (lichid, solid) unde se mișcă în interacțiune cu constituenții acelui mediu (molecule, ioni, electroni, goluri, impurități etc.).

După natura excitantului, emisia electronică poate fi: (1) emisie termoelectronică, când energia de excitație este de natura termică; (2) emisie de câmp (autoelectronică sau la rece), care are loc în prezența unui câmp electric foarte intens; (3) emisie fotoelectronică (fotoemisia), când excitantul este o radiație luminoasă; (4) emisie fotoelectronică sau efectul Auger când excitantul exterior este o radiație X; (5) emisie secundară, care apare la bombardarea suprafeței solidului emisiv cu un flux de particule, în particular cu un flux de electroni; (6) exoemisie, care are loc în prezența unor reacții exoterme la suprafața solidului emisiv.

În funcționarea unor dispozitive pot participa unul sau mai multe procese de emisie de electroni, unul poate să fie predominat funcție de condițiile de lucru. Așa, de exemplu, emisia termoelectronică (termoionică) este însoțită de cele mai multe ori și de emisia de câmp și de efectul Schottky, iar în cazul fotoemisiei electronice, încălzirea locală a emitorului de către fasciculul luminos incident poate determina și o emisie termoelectronică locală.

6.2 Emisia termoelectronică sau termoionică

Fenomenul de emisie de electroni sau ioni prin efect termic, dintr-un solid, este desemnat prin termenul de emisie termoelectronică sau termoionică. Dacă un cristal este încălzit într-un spațiu vidat atunci acesta emite electroni. Dacă în spațiul vidat se găsește și un electrod conectat la un potențial pozitiv, atunci electronii emiși vor crea într-un circuit exterior un curent de emisie. Intensitatea curentului de emisie depinde de temperatura de încălzire a cristalului, adică de mărimea energiei termice cedată electronilor cristalului.

Densitatea curentului termoelectronic în cazul metalelor, este dată de legea Richardson-Dushmann:

$$j = AT^2 e^{-\frac{\Phi}{K_B T}}, \qquad (6.1)$$

unde A este o constantă universală, numită și constanta lui Sommerfeld, T – temperatura absolută, K_B – constanta Boltzmann, iar Φ se numește lucru de extracție (funcția de lucru) și este caracteristică pentru fiecare solid emisiv.

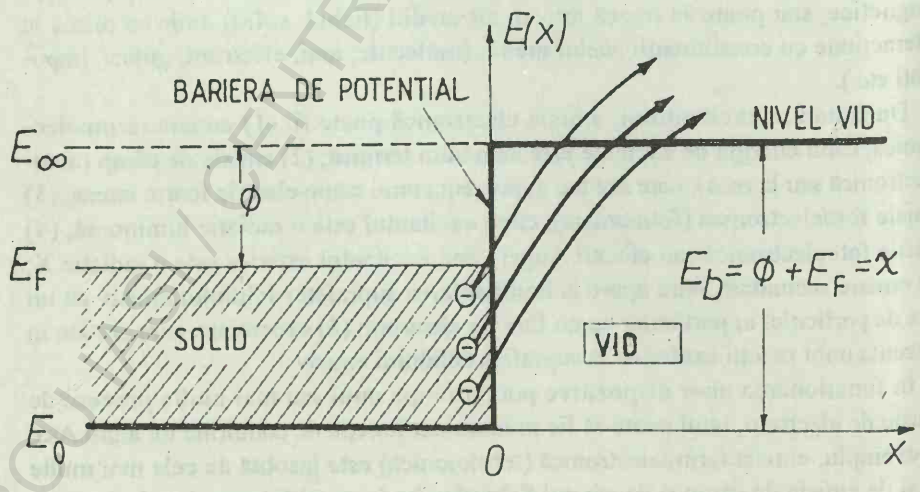


Fig. 6.1
Emisia termoelectronică în cazul idealizat al unei bariere de potențial rectangulare

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să considerăm un eşantion metalic cu suprafaţa de emisie omogenă şi perpendiculară pe direcţia x (fig. 6.1). Pentru ca un electron să poată părăsi metalul prin efect termic şi să participe la emisia termoelectronică, este necesar ca energia mişcării sale în direcţia normală la suprafaţă, $E(x)$, să satisfacă condiţia:

$$E(x) = E_{excitatie} \geq \Phi + E_F , \tag{6.2}$$

unde E_F reprezintă energia nivelului Fermi.

Fiecare electron pentru care este îndeplinită condiţia de mai sus învinge bariera de potenţial de la suprafaţă, de înălţime E_b, şi părăseşte solidul.

Densitatea curentului de emisie este dată de produsul dintre sarcina electronului şi numărul electronilor ce au componenta impulsului pe direcţia Ox,

$$p_x = [2m(E_F + \Phi)]^{1/2}$$

şi care în unitatea de timp ajung pe unitatea de suprafaţă.

Numărul electronilor ce sosesc pe unitatea de suprafaţă în unitatea de timp (rata emisiei) este

$$N_x = \int_{(p_x)0}^{\infty} \frac{p_x}{m} dn , \tag{6.3}$$

iar densitatea curentului de emisie devine

$$j_x = j = \frac{q}{m} \int_{(p_x)0}^{\infty} p_x dn, \quad q = |e| , \tag{6.4}$$

unde (p_x) este impulsul corespunzător stării energetice E_0, energia potenţială electrostatică medie a reţelei, iar dn numărul electronilor cu valoarea impulsului în direcţia x cuprins între p_x şi $p_x + dp_x$ şi are expresia:

$$dn = \frac{2}{h^3} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right) + 1} . \tag{6.5}$$

Considerând gazul electronic nedegenerat, $E\text{-}E_F >> K_B T$ şi deoarece $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$, relaţia (6.5) devine:

$$dn = \frac{2}{h^3} \exp\left(\frac{E_F}{K_B T}\right) \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mK_B T}\right) dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mK_B T}\right) dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mK_B T}\right) dp_z \tag{6.6}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mK_BT}\right)dp_y = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mK_BT}\right)dp_z = (2\pi mK_BT)^{1/2}.$$

Expresia (6.6) devine:

$$dn = \frac{4\pi mK_BT}{h^3}\exp\left(\frac{E_F}{K_BT}\right)\exp\left(-\frac{p_x^2}{2mK_BT}\right)dp_x. \qquad (6.7)$$

Înlocuind pe dn în expresia (6.4) obținem:

$$j = \frac{-4\pi qK_BT}{h^3}\exp\left(\frac{E_F}{K_BT}\right)\int_{(p_x)0}^{\infty}\exp\left(-\frac{p_x^2}{2mK_BT}\right)p_x dp_x \qquad (6.8)$$

sau

$$j = -\frac{qmK_B^2}{2\pi^2\hbar^3}T^2 e^{-\Phi/K_BT} = AT^2 e^{-\Phi/K_BT}. \qquad (6.9)$$

Constanta: $A = -\frac{qmK_B^2}{2\pi^2\hbar^3}$ este o constantă universală și se mai numește și constanta Sommerfeld: $|A| 1{,}2 \cdot 10^6 A \cdot m^{-2} \cdot grad^{-2}$.

Relația (6.9), dedusă teoretic în cadrul modelului electronilor liberi de Sommerfeld și Nordheim (1928), reprezintă tocmai legea empirică Richardson-Dushmann.

Rezultatele experimentale dau însă pentru constanta A valori mult mai mici, de ordinul $0{,}6 \cdot 10^6 A \cdot m^{-2} \cdot grad^{-2}$. Obținerea unei expresii mai riguroase pentru legea de emisie impune să luăm în considerație o serie de factori care au fost neglijați.

Nu toți electronii care satisfac condiția (6.2) pot părăsi metalul, deoarece există o probabilitate diferită de zero ca undele electronice să se reflecte de margiea barierei de potențial (fig. 6.1) la interfața metal-vid. Prin urmare, la suprafața de separație are loc pe lângă transmisia (trecerea) electronilor din cristal în vid și un fenomen de reflexie al electronilor, caracterizat prin coeficientul de reflexie mediu $\overline{R}$. Având în vedere fenomenele de reflexie, formula Richardson se corectează prin introducerea dependenței lui j de coeficientul de transfer mediu, numit și coeficient de transparență al barierei de potențial, $\overline{D} = 1 - \overline{R}$, astfel încât relația (6.9) devine:

$$j = \overline{D}AT^2 e^{-\Phi/K_BT} = A'T^2 e^{-\Phi/K_BT}, \qquad (6.10)$$

unde $A' = \overline{D}A$. Coeficientul de transfer depinde de energia electronilor după o relație de forma:

$$\overline{D}(E) = 1 - \overline{R}(E) = \frac{4\sqrt{E(E-E_b)}}{\left(\sqrt{E}+\sqrt{E-E_b}\right)^2}, \qquad (6.11)$$

unde $E_b = \Phi + E_F = \chi$ se numește și afinitate electronică a solidului emisiv și se definește ca energia necesară pentru a scoate în vid un electron situat la limita inferioară a benzii de conducție. Pentru o barieră de potențial cu $E_b = 10\ eV$ și electroni cu energia cinetică $E = 10{,}1\ eV$, se obține $\overline{D} = 0{,}4$, adică pot părăsi metalul numai aproximativ 40% din numărul electronilor incidenți. Rezultatele experimentale indică însă valori mult mai mari pentru coeficientul de transfer, și anume $\overline{D}_{exp} = 0{,}8 \div 0{,}9$. Această discordanță se datorește faptului că s-a considerat o formă simplificată a barierei depotențial la interfața metal-vid (barieră rectangulară, fig. 6.1). În realitate, datorită existenței stratului dublu electric și al acțiunii forțelor imagine, forma barierei de potențial se modifică. Pentru a deduce forma barierei de potențial în acest condiții, să considerăm interacțiunea electronului emis cu sarcinile din metal în cadrul teoriei imaginilor electrice, a lui Kelvin. Fie un electron care iese din metal și se află la distanța x de suprafața metalului (fig. 6.2a).

Dacă $x \gg a$ ($a = 10^{-10} - 10^{-9}\ m$, fiind constanta rețelei) și nu se ia în considerație interacțiunea electron-metal, metalul poate fi considerat ca suprafață finită cu potențial constant. Asupra electronului acționează însă o forță imagine produsă de o sarcină egală și de semn contrar cu a electronului, $q = +e$, care se află la distanța x în interiorul metalului:

$$F_i = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{q^2}{(2x)^2} = -\frac{q^2}{16\pi\varepsilon_o}\cdot\frac{1}{x^2}. \qquad (6.12)$$

Lucrul mecanic necesar pentru a îndepărta electronul de la suprafața metalului (de la $x \gg a$ la $x = \infty$) este dat de expresia:

$$L = \int_x^{\infty} F_i dx = -\frac{q^2}{16\pi\varepsilon_o}\cdot\frac{1}{x}. \qquad (6.13)$$

Deoarece în emisia termoelectronică rolul preponderent îl au electronii aflați la $x \gg a$ față de suprafața emisivă, nu s-a luat în considerație lucrul mecanic efectuat asupra electronilor aflați la distanța $0 < x \leq a$. În aceste condiții, datorită acțiunii forței imagine expresia energiei potențiale la interfața metal-vid devine:

$$E(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ E_b - \dfrac{q^2}{16\pi\varepsilon_o}\cdot\dfrac{1}{x}, & x > 0 \end{cases} \qquad (6.14)$$

Forma barierei de potențial la suprafață este atunci cea din figura 6.2b. Luând în considerație un astfel de potențial se obține un rezultat teoretic mai bun pentru densitatea de curent j.

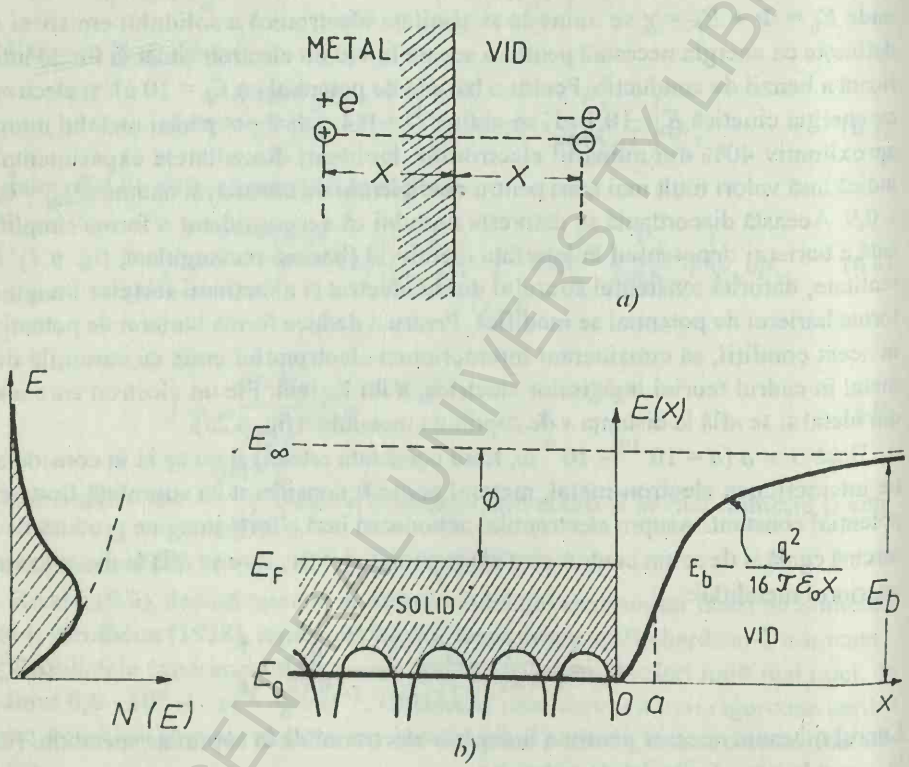


Fig. 6.2

a) Acțiunea forței imagine asupra unui termoelectron. b) Energia electronilor în funcție de concentrația lor în solidul emisiv și forma barierei de potențial în prezența forțelor imagine.

Dacă se reprezintă grafic dependența $ln\left(\frac{j}{T^2}\right) = f(1/T)$ se obține o dreaptă, ceea ce concordă cu rezultatele experimentale. Totuși, rezultatele experimentale cu privire la panta dreptei și ordonata în origine (care determină pe A) nu concordă cu cele teoretice. Această neconcordanță dintre teorie și experiment se datorește faptului că lucrul de extracție Φ depinde de temperatură, deoarece atât afinitatea electronică cât și energia Fermi depind la rândul lor de temperatură. $E_b = \chi$ corespunde

energiei de legătură a electronilor din cristal și descrește cu creșterea temperaturii dar în mod diferit. În aceste condiții lucrul de extracție la diferite metale poate să crească sau să descrească cu creșterea temperaturii. Într-o primă aproximație variația lui Φ cu T poate fi considerată liniară și de forma:

$$\Phi(T) = \Phi(T_0) \pm \alpha(T - T_0) . \tag{6.15}$$

Expresia densității de curent devine:

$$j = A'' T^2 \exp\left(-\frac{B}{T}\right), \tag{6.16}$$

unde am notat

$$\begin{cases} A'' = A' \exp\left(\pm\dfrac{\alpha}{K_B}\right) \\ B = \dfrac{\Phi(T_o) \pm \alpha T_o}{K_B} \end{cases}.$$

A'' se numește constanta termoelectronică Richardson, iar α este o constantă numerică de ordinul 10^{-4} eV / K. A'' este diferită pentru diferite metale și are valori mai mari sau mai mici ca A.

Lucrul de extracție depinde de proprietățile suprafeței emisive, deoarece afinitatea electronică depinde de orientarea suprafeței emisive în raport cu axele cristalografice, de dispunerea atomilor la suprafață și de gradul de puritate al suprafeței. Prin urmare, se poate vorbi chiar de o funcție de lucru locală a suprafeței emisive (Cap. 7). Din acest punct de vedere, informații exacte asupra emisiei termoelectronice, necesită precauții speciale, precum și efectuarea de măsurători în vid ultraînalt ($10^{-10} - 10^{-8}$ *Torr*).

Lucrul de extracție la metalele pure este de ordinul a câțiva electronivolți, așa după cum se observă din tabelul 6.1.

În cazul semiconductorilor și dielectricilor pentru deducerea expresiei densității curentului de emisie este suficient să se ia în considerație numai electronii din banda de conducție, care satisfac condiția (6.2), iar limita inferioară de integrare din expresia (6.3) se ia cea corespunzătoare limitei inferioare a benzii de conducție. Dacă se iau în considerație și electronii din banda de valență atunci limita inferioară de integrare în expresia (6.3) se extinde la minus infinit. În aceste condiții rămâne valabilă expresia (6.9), fiind necesare doar precizări cu privire la lărgimea benzii interzise, la poziția nivelului Fermi și la temperatură. Concentrația electronilor din banda de conducție și poziția nivelului Fermi sunt puternic influențate de concentrația și natura impurităților, iar expresia constantei Sommerfeld A va fi afectată de luarea în considerare a masei efective a electronului, m^*.

Tabelul 6.1 Lucrul de extracție experimental pentru unele materiale

Substanța	Φ (eV)	Substanța	Φ (eV)
C_s	2,14	Sb	4,55
K	2,30	GaAs(110)	4,71
Ba	2,70	InSb(110)	4,75
Na	2,75	GaSb(110)	4,76
Tl	3,84	Si(111)	4,85
In	4,12	AlSb(110)	4,86
Ga	4,20	InAs(110)	4,90
Cd	4,22	Te	4,95
Ta	4,25	Be	4,98
Ag	4,26	Ge(111)	5,00
Al	4,28	Ni	5,15
Zn	4,33	As	5,28
InP(110)	4,45	Pt	5,65
W	4,50	Se	5,90

6.3 Studiul experimental al emisiei termoelectronice. Determinarea lucrului de extracție

Studiul emisiei termoelectronice se face, în condiții de laborator, pe cale indirectă, folosind tuburi termoelectronice cu vid (diode). Relația (6.1) poate fi scrisă sub forma $I_e = f(T)$, unde $I_e = jS_e$, cu S_e suprafața activă a emitorului (catodul) și I_e curentul de emisie termoelectronică (curentul anodic). Expresia $I_e = f(T)$ reprezintă caracteristica de emisie a catodului. Temperatura emitorului neputând fi determinată printr-o măsurătoare simplă, caracteristica de emisie se poate scrie și ca $I_e = f(U_f)$, dat fiind faptul că pentru un anumit emitor (catod), fiecărei valori a tensiunii de încălzire U_f îi corespunde o anumită valoare a temperaturii T.

Temperatura emitorului se poate determina astfel: pentru diferite tensiuni de încălzire U_f se măsoară curentul de încălzire I_f și curentul termoelectronic I_e; se cal-

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

culează puterea de încălzire (consumată de emitor), $P_f = U_f \cdot I_f$ și eficiența emisiei, $H = I_e / P_f$. Pentru un emitor din tungsten (wolfram) eficiența emisiei funcție de temperatură este reprezentată în figura 6.3a. Pentru fiecare valoare determinată experimental a eficienței emisiei se poate deduce temperatura emitorului (filamentului) corespunzătoare unei anumite tensiuni U_f.

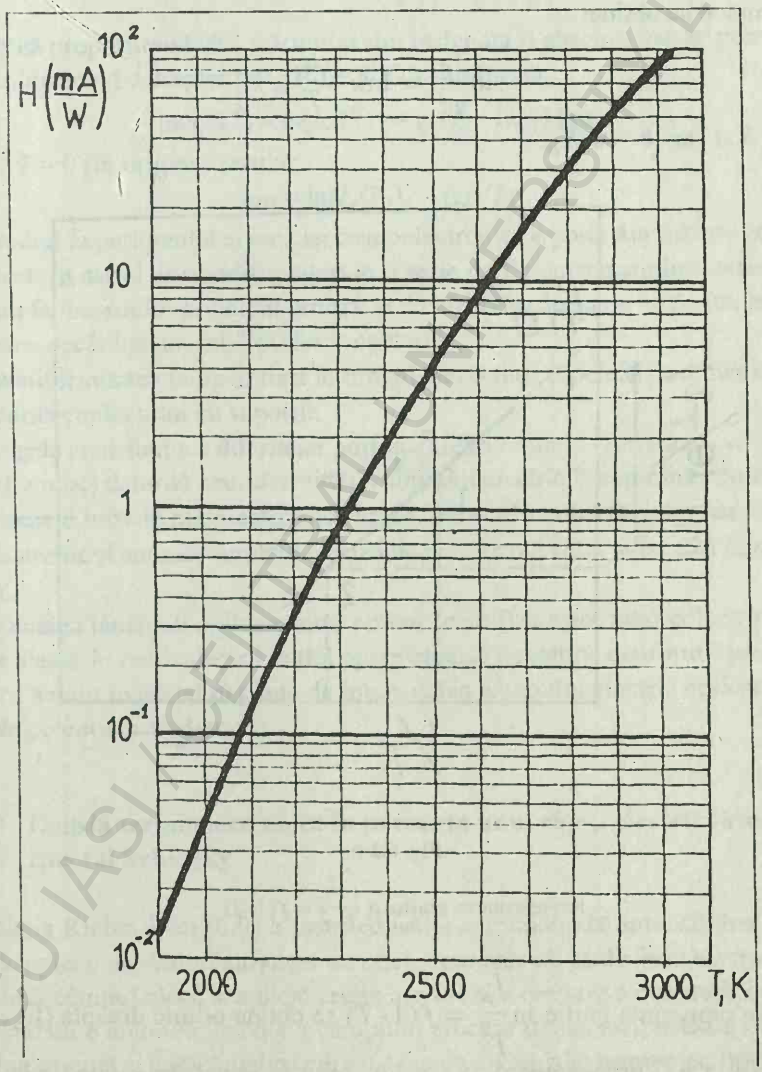


Fig. 6.3 a

Eficiența emisiei termoelectronice în funcție de temperatură pentru tungsten (wolfram)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cunoscând, pentru fiecare valoare a temperaturii catodului, curentul de emisie, se pot determina cu ajutorul caracteristicii de emisie constantele emitorului (catodului). Relația Richardson se poate scrie și sub forma:

$$I_e = S_e A T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{K_B T}\right)$$

și logaritmând se obține:

$$\ln\frac{I_e}{T^2} = \ln a - \frac{b}{T},$$

unde $a = S_e A$ și $b = \Phi/K_B$.

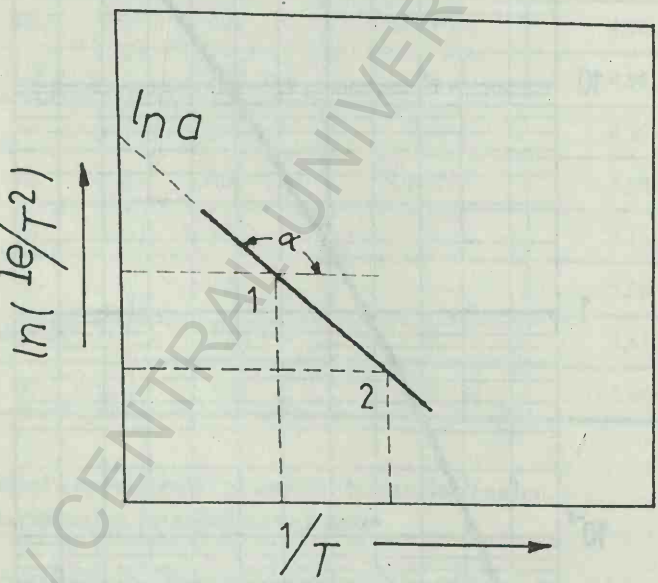


Fig. 6.3 b

Reprezentarea grafică a $\ln\frac{I_e}{T^2} = f(1/T)$.

Dacă se reprezintă grafic $\ln\frac{I_e}{T^2} = f(1/T)$ se obține o linie dreaptă (fig. 6.3b), care are panta b și intersectează axa ordonatelor în punctul de valoare $\ln a$. Din valoarea $\ln b$ se calculează lucrul de extracție Φ. Dacă se consideră două puncte

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

oarecare 1 și 2 (fig. 6.3b) pe caracteristica $\ln(I_e/T^2) = f(1/T)$ atunci se poate determina

$$tg\alpha = -b = \frac{\ln (I_e/T^2)_1 - \ln (I_e/T^2)_2}{\left(\frac{1}{T}\right)_1^2 - \left(\frac{1}{T}\right)_2^2}.$$

Datorită proporționalității mărimilor din ordonată și abscisă, $\ln a$ se poate determina scriind ecuația dreptei $\ln(I_e/T^2) = f(1/T)$ sub forma:

$$\ln(I_e/T^2) - \ln(I_e/T^2)_1 = (1/T - 1/T_1)\, tg\alpha .$$

Luând $1/T = 0$ (în origine) rezultă:

$$\ln a = \ln(I_e/T_2)_1 - tg\alpha/T_1 .$$

În studiul experimental al emisiei termoelectronice o parte din mărimi se măsoară indirect. În astfel de condiții, intervin o serie de fenomene suplimentare care se suprapun fenomenului principal urmărit și de efectele cărora nu se poate, în genere, ține seama decât într-un mod exclusiv calitativ:

– neuniformitatea temperaturii în lungul catodului, capetele sunt inevitabil mai reci datorită contactului cu suporții;

– inegala contribuție a diferitelor porțiuni ale catodului la formarea curentului de emisie (anodic) datorită neuniformității câmpului electric la suprafața emitorului;

– vitezele inițiale ale electronilor emiși, care influențează valoarea curentului termolectronic și anume, curentul electronic nu este nul când tensiunea anodului este zero;

– valoarea tensiunii aplicate între emitor (catod) și electrodul colector (anodul) trebuie aleasă în mod adecvat, altfel apare efectul Schottky, conform căruia funcția de lucru a unui material depinde de intensitatea câmpului electric aplicat (de diferența de potențial catod-anod).

6.4 Emisia termoelectronică în prezența unui câmp electric intens. Efectul Schottky

Relația Richardson (6.9) a fost dedusă presupunând că intensitatea câmpului electric aplicat are valori suficient de mici, doar atât cât să dirijeze electronii emiși. Dacă însă câmpul electric aplicat crește are loc și o creștere a curentului de emisie. Începând cu o anumită valoare a câmpului electric (tensiunii), această creștere devine importantă și caracteristica curent-tensiune a emisiei termoelectronice nu mai prezintă un palier (fig. 6.4).

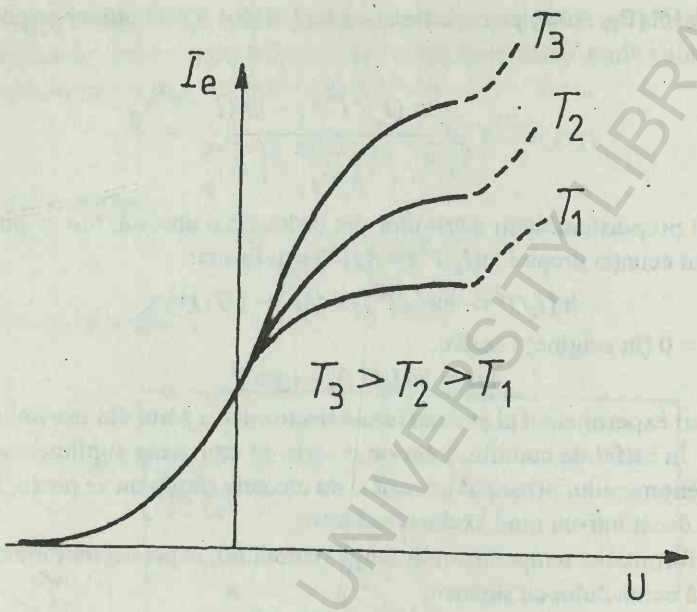


Fig. 6.4

Caracteristica curent-tensiune a emisiei termoelectronice pentru diferite temperaturi de emisie. Porțiunile punctate ale curbelor pun în evidența apariția efectului Schottky.

Fenomenul de creștere a curentului termoelectronic de emisie la aplicarea unui câmp electric mai intens se numește efect Schottky.

La aplicarea câmpului extern $\vec{\mathscr{E}}$, mai intens, apare o forță $\vec{F} = -q\vec{\mathscr{E}}$, opusă forței imagine. În aceste condiții energia potențială a electronului devine:

$$E(x) = \begin{cases} 0 & x \le 0 \\ E_b - \dfrac{q}{16\pi\varepsilon_o} \cdot \dfrac{1}{x} - q\mathscr{E}x, & x > 0 \end{cases} \qquad (6.17)$$

Ca urmare a acțiunii combinate a forței imagine și a câmpului electric exterior, pentru $x > 0$, forma barierei de potențial la interfața cristal-vid devine de forma aceleia din figura 6.5. Dreapta cu pantă negativă reprezintă energia potențială a electronului numai în prezența câmpului electric.

Energia potențială a electronului devine maximă la distanța x_m la care acțiunea forței imagine este anulată de câmpul exterior, adică:

BUCUREȘTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\begin{cases} \dfrac{d(E(x))}{dx} = 0 \\ x_m = \dfrac{1}{4}\left(\dfrac{q}{\pi\varepsilon_o \mathcal{E}}\right)^{1/2} \end{cases} \quad (6.18)$$

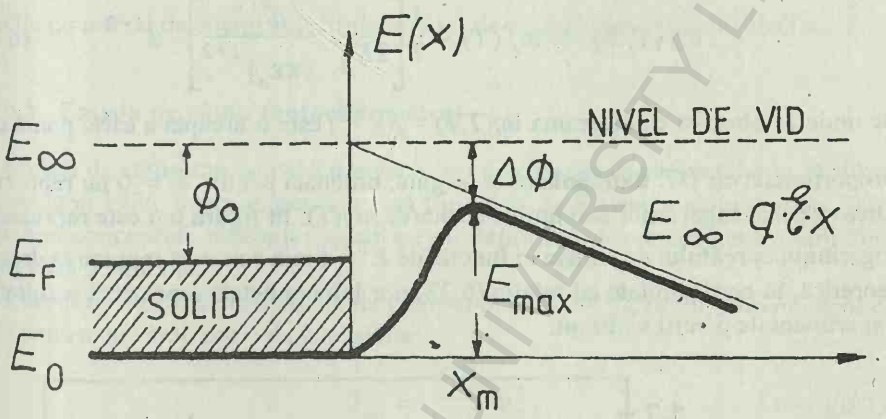


Fig. 6.5

Forma barierei de potențial la interfața solid-vid în cazul emisiei termoelectronice în prezența unor câmpuri electrice mai intense (efectul Schottky)

Valoarea energiei potențiale în acest punct este:

$$E_{max} = E(x_m) = E_b - \frac{1}{2}\left(\frac{q^3 \mathcal{E}}{\pi\varepsilon_o}\right)^{1/2} . \quad (6.19)$$

Din reprezentarea din figura 6.5 ca și din relația (6.19) se observă că în prezența câmpului electric energia maximă atinsă de electron, E_{max}, este mai mică decât energia în absența câmpului electric. Prin urmare, putem defini un lucru de extracție dependent de câmpul electric astfel:

$$\Phi(E) = \Phi(0) - \frac{1}{2}\left(\frac{q^2 \mathcal{E}}{\pi\varepsilon_o}\right)^{1/2} = \Phi_o - \Delta\Phi , \quad (6.20)$$

unde $\Phi(0) = \Phi_0$ reprezintă lucrul de extracție în absența câmpului. Deci, prin aplicarea unui câmpelectric lucrul de extracție se micșorează, corespunzător, curentul de emisie crește. Pentru densitatea curentului termoelectronic, dependent de temperatură și câmp electric, se poate scrie:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$j(T,\mathscr{E}) = j(T)\exp\left[\frac{1}{2K_BT}\cdot\left(\frac{q^3\mathscr{E}}{\pi\varepsilon_o}\right)^{1/2}\right], \qquad (6.21)$$

unde $j(T)$ reprezintă densitatea curentului termoelectronic Richardson (în absența câmpului electric, $\vec{\mathscr{E}} = 0$). Logaritmând relația (6.21) rezultă:

$$\ln j(T,\mathscr{E}) = \ln j(T) + \frac{1}{T}\left[\frac{1}{2K_B}\cdot\frac{q^{3/2}}{(\pi\varepsilon_o)^{1/2}}\right]\cdot\mathscr{E}^{1/2}, \qquad (6.22)$$

de unde se observă că diagrama $\ln j(T,\mathscr{E}) = f(\mathscr{E}^{1/2})$ este o dreaptă a cărei pantă este proporțională cu $1/T$. Extrapolând la origine, ordonata pentru $\vec{\mathscr{E}} = 0$ nu reprezintă altceva decât logaritmul curentului Richardson $j(T)$. În figura 6.6 este reprezentat logaritmul curentului de emisie în funcție de $E^{1/2}$. Linia continuă reprezintă dreapta teoretică, în conformitate cu relația (6.22), iar linia punctată reprezintă rezultatele experimentale pentru wolfram.

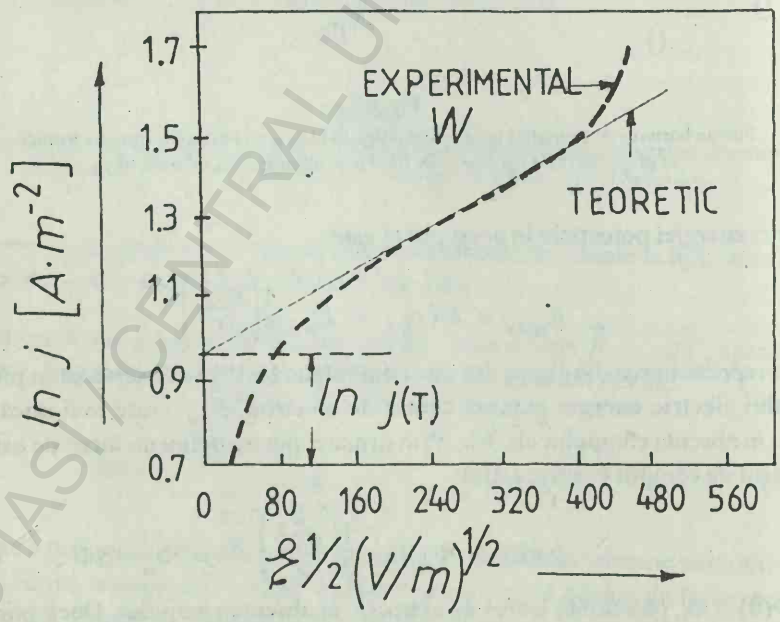


Fig. 6.6

Diagrama $\ln j = f(\mathscr{E}^{1/2})$: linia continuă reprezintă dreapta teoretică, iar curba punctată reprezintă datele experimentale pentru wolfram (W)

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În general, dependența teoretică este confirmată satisfăcator de datele experimentale obținute pentru metale pure. După cum se vede însă din figura 6.6 apar discordanțe între teorie și experiment în regiunea câmpurilor mici și foarte mari. În primul caz se manifestă influența câmpului de contact la suprafața emitorului, iar în al doilea caz ($\mathscr{E} > 10^4 \div 10^5$ *V/m*) apare influența coeficientului de transfer, care este funcție nu numai de energia electronului ci și de intensitateacâmpului electric, $\vec{\mathscr{E}}$.

6.5 Emisia de câmp (autoelectronică)

Emisia de câmp sau autoelectronică a fost confirmată experimental de Millikan și Eyring în 1926, interpretarea teoretică fiind dată de Fowler și Nordheim în 1928, aplicând conceptele mecanicii cuantice modelului Sommerfeld pentru structura energetică a unui metal.

Lucrul de extracție dependent de câmpul electric $\Phi(\mathscr{E})$, (6.20), devine egal cu zero pentru un câmp critic de intensitate

$$\mathscr{E}_{cr} = \frac{4\pi\varepsilon_0}{q^3}\Phi_0^2, \tag{6.23}$$

a cărui valoare este de ordinul a 10^{10} *V/m*. Prin urmare, aplicarea unui câmp electric de intensitate egală cu cea a câmpului critic va determina creșterea bruscă a curentului de emisie chiar la $T = 0$ K. Experimental se constată că are loc o emisie puternică a cristalului chiar la câmpuri de intensitate mai mică (de ordinul 10^8 *V/m*) și la temperaturi joase.

Deoarece în câmpuri electrice puternice curentul electronic este diferit de zero chiar la temperaturi foarte joase (în principiu chiar la $T = 0$ K), acest fenomen se mai numește și emisie electronică la rece. Întrucât emisia în acest caz are loc și la temperaturi foarte coborâte, fenomenul nu poate fi explicat prin efect Schottky. El se datorește unui alt efect al câmpului electric asupra emisiei electronice, care este de natură cuantică și anume efectul tunel. Efectul tunel sau fenomenul de tunelare cuantică constă în traversarea (escaladarea) de către electroni a unei bariere energetice a cărei înălțime este mai mare decât energia totală a electronilor.

Densitatea curentului de emisie prin efect tunel poate fi calculată în mod similar cu cazul emisiei termoelectronice, luând însă în considerare existența unor deosebiri esențiale. Trebuie avut în vedere dependența coeficientului de transfer atât de energiaelectronului cât și de câmpul electric, astfel încât acesta nu mai poate fi exprimat ca o valoare mediată, constantă. În aceste condiții, trecând de la impuls la energie, expresia densității curentului de emisie în direcția x, normală la suprafața cristalului, va fi:

$$j(T,\mathscr{E}) = -\frac{q\hbar}{4\pi^3 m}\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{D(k_x,\mathscr{E})\,k_x dk_x dk_y dk_z}{\exp\left(\dfrac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2+k_z^2)}{2mK_BT}-\dfrac{E_F}{K_BT}\right)+1}, \quad (6.24)$$

unde s-a luat în considerare doar variația pe direcția de emisie a coeficientului de transfer, $D = D(k_x,\mathscr{E})$; $\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$ desemnează vectorul undei electronice. În expresia (6.24) introducem coordonatele polare:

$$\begin{cases} k_y = k\sin\theta \\ k_z = k\cos\theta \end{cases}.$$

și obținem:

$$j(T,\mathscr{E}) = -\frac{q\hbar}{4\pi^3 m}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\frac{D(k_x,\mathscr{E})\,k_x dk_x k dk d\theta}{\exp\left(\dfrac{\hbar^2(k_x^2+k^2)}{2mK_BT}-\dfrac{E_F}{K_BT}\right)+1}. \quad (6.25)$$

Să notăm:

$$\begin{cases} \dfrac{\hbar k_x^2}{2m} - E_F = w \\ \dfrac{\hbar^2 k^2}{2mK_BT} = u \end{cases}.$$

și efectuând integrarea în raport cu variabila θ, rezultă:

$$j(T,\mathscr{E}) = -\frac{qmK_BT}{2\pi^2\hbar^3}\int_{-E_F}^{\infty}\int_0^{\infty}\frac{D(w,\mathscr{E})\,dwdu}{\exp\left(\dfrac{w}{K_BT}+u\right)+1}. \quad (6.26)$$

Efectuând și integrarea în raport cu variabila u, obținem:

$$j(T,\mathscr{E}) = -\frac{qmK_BT}{2\pi^2\hbar^3}\int_{-E_F}^{\infty} D(w,\mathscr{E})\ln\left[1+\exp\left(-\frac{w}{K_BT}\right)\right]dw. \quad (6.27)$$

Această relație este aplicabilă pentru un grad arbitrar de degenerare și nu este restrânsă la un anumit interval de temperatură. În particular, pentru

$$D(w,\mathscr{E}) = \overline{D}(w) = const.$$

și rezultă:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\ln\left[1+\exp\left(-\frac{w}{K_B T}\right)\right] = \exp\left(-\frac{w}{K_B T}\right),$$

de unde se obține legea Richardson (6.9). În cazul emisiei autoelectronice această particularizare nu este posibilă.

Coeficientul de transfer dependent de energie, $D(w, \mathscr{E})$, reprezintă probabilitatea ca electronii să învingă bariera de potențial prin efect tunel și se poate calcula după o relație de forma:

$$D(w, \mathscr{E}) = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} p_x dx\right\}$$

sau

$$D(w, \mathscr{E}) = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} |2m|(E(x)-E)|^{1/2}|\,dx\right\}. \qquad (6.28)$$

Coordonatele x_1 și x_2 sunt determinate din ecuația:

$$E(x) - E = 0, \qquad (6.29)$$

semnificația lor fizică rezultând din figura 6.7, unde se dă forma barierei de potențial la interfață. Un electron de energie E în direcția x, lovește bariera de potențial la

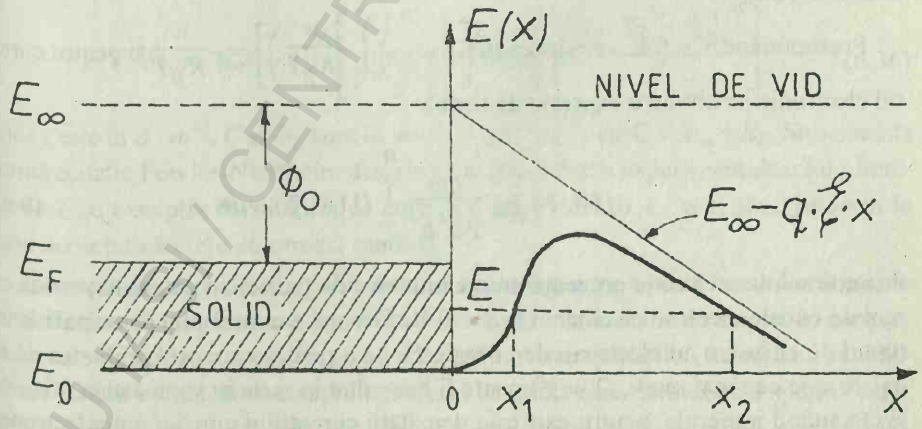


Fig. 6.7

Forma barierei de potențial la interfața în cazul emisiei autoelectronice (de câmp sau la rece)

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

distanța x_1 de suprafața metalului și o părăsește la distanța x_2, probabilitatea de tunelare fiind $D(E, \mathscr{E})$. Rezolvând ecuația (6.29) cu $E(x)$ din (6.17) obținem pentru limitele de integrare:

$$x_{1,2} = \frac{E_b - E}{2qE}\left[1 \pm \left(1 - \frac{q^3 \mathscr{E}}{4\pi\varepsilon_0 (E_b - E)^2}\right)^{1/2}\right]. \qquad (6.30)$$

Dacă înlocuim potențialul $E(x)$, caracteristic emisiei electronice în prezența câmpului electric, dat de (6.17), în relația (6.28), obținem:

$$D(w, \mathscr{E}) = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\left[2m\left(E_b - E - qEx - \frac{q^2}{16\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{x}\right)\right]^{1/2} dx\right\}. \qquad (6.31)$$

Integrala din expresia (6.31) se poate evalua, după Nordheim și Fowler, cu ajutorul integralelor eliptice.

Dacă însă în locul potențialului (6.17) se consideră potențialul simplificat ($x > x_m$):

$$E(x) = E_b - q\mathscr{E}x \qquad (6.32)$$

adică se neglijează contribuția forțelor imagine, integrala din (6.31) se poate evalua mult mai ușor.

Presupunând $T \approx 0$ K, rezultă că $\ln\left[1 + \exp\left(-\frac{w}{K_B T}\right)\right] \approx -\frac{w}{K_B T}$ și pentru curentul electronic se obține o expresie de forma:

$$j(0, \mathscr{E}) = \frac{qm}{2\pi^2\hbar^3}\int_{-\infty}^{0} D(w, \mathscr{E})\, w\, dw, \qquad (6.33)$$

de unde se observă că în prezența unui câmp electric (suficient de intens) există curent de emisie electronică chiar și la $T = 0$ K. Deoarece contribuția principală la curentul de emisie o au electronii de energie $E \approx E_b$, pentru care probabilitatea de tunelare este cea mai mare, $D(w, \mathscr{E})$ poate fi dezvoltat în serie în vecinătatea lui $w = 0$ și efectuând integrala, pentru expresia densității curentului emisiei autoelectronice obținem:

$$j(0, \mathscr{E}) = A_1 \mathscr{E}^2 \exp\left(-\frac{C_1}{\mathscr{E}}\right), \qquad (6.34)$$

unde A_1 și C sunt niște constante, care după Fowler și Nordheim au expresiile:

$$\begin{cases} A_1 = \dfrac{e^3}{16\pi^2\hbar} \cdot \dfrac{1}{\Phi_0} \\ C = \dfrac{4(2m)^{1/2}}{3e\hbar} \cdot \Phi_0^{3/2} \end{cases} \tag{6.35}$$

Relația (6.34) reprezintă legea emisiei electronice la rece, prin efect tunel și este cunoscută sub numele de legea Fowler-Nordheim. Aceasta, ca formă, este asemănătoare cu legea Richardson (6.9), în care dependența de temperatură este înlocuită printr-o dependență similară de intensitatea câmpului electric. Reprezentând grafic dependența $\ln\left[\dfrac{j(0,\mathscr{E})}{\mathscr{E}^2}\right] = f\left(\dfrac{1}{\mathscr{E}}\right)$, se obține o dreaptă din ale cărei caracteristici se poate determina lucrul de extracție. Datele experimentale dau pentru reprezentarea de mai sus tot o linie dreaptă. Totuși, evaluarea cantitativă a lucrului de extracție, din panta dreptei experimentale, nu este în concordanță cu rezultatele teoretice și aceasta datorită impreciziei care apare la determinarea intensității câmpului electric $\mathscr{E}$. Totodată, expresia teoretică a curentului emisiei autoelectronice la $T \neq 0$ K are o formă mult mai complicată decât relația simplificată (6.34) și anume:

$$j(T,\mathscr{E}) = 6{,}26 \cdot 10^6 \left[\frac{E_F^{1/2}}{C\Phi_0^{1/2}}\right] \mathscr{E}^2 \exp\left[-\frac{6{,}8 \cdot 10^8 \cdot \Phi_0^{3/2}}{\mathscr{E}}\right], \tag{6.36}$$

unde j este în $A \cdot m^{-2}$, C și Φ_0 sunt în volți, $\mathscr{E}$ în $V \cdot m^{-1}$, iar $C = \Phi_0 + E_F$. Sub această formă ecuația Fowler-Nordheim descrie bine dependența experimentală a lui j funcție de $\mathscr{E}$ cu excepția densităților de curenți mari, $j > 1010\ A \cdot m^{-2}$, când intervin în mod deosebit efectele de sarcină spațială.

Intensitățile mari ale câmpului electric necesar pentru a pune în evidență emisia autoelectronică, pot fi atinse într-un tub cu simetrie sferică, de exemplu, în care catodul este un conductor sferic, cu raza de ordinul micrometrilor, iar anodul se realizează făcând conducătoare suprafața sferei de sticlă care delimitează spațiul vidat. Datorită dependenței lucrului de extracție de direcția cristalografică, emisia autoelectronică va fi diferită de la un plan cristalografic la altul. În acest fel, la metalele pure se pot observa în câmpul microscopului electronic cu emisie de câmp fețele monocristalului care constituie catodul.

6.6 Generarea și focalizarea fasciculelor de electroni. Aplicații

6.6.1 *Obținerea fasciculelor de electroni*

Un sistem tipic electrono-optic conține un tun electronic (sursa de electroni) și dispozitive de formare a fasciculului electrono-optic. Tunul electronic, catodul, îl constituie în cele mai multe cazuri un filament fierbinte din wolfram. Electronii emiși sunt accelerați către anod prin aplicarea unei tensiuni între catod și anod, de obicei, cuprinsă între 1-200 kV (fig. 6.8). Electrodul Wehnelt, situat între catod și anod, este cu aproximativ 100 V mai negativ decât catodul. Acesta are două roluri: pe de o parte, de a controla curentul de emisie, iar pe de altă parte, de a da o astfel de configurație câmpului electric încât să se realizeze colimarea fasciculului ce traversează fanta practicată în anod. Mai recent, se folosesc și fotocatozi sau surse cu emisie de câmp, cu scopul de a mări strălucirea fasciculului electronic, adică se realizează o creștere a densității de curent pentru fiecare unghi solid.

Focalizarea fasciculului se realizează cu ajutorul uneia sau mai multe lentile electronice. Baleierea fasciculului se realizează cu ajutorul unor câmpuri magnetice și (sau) electrice variabile în timp.

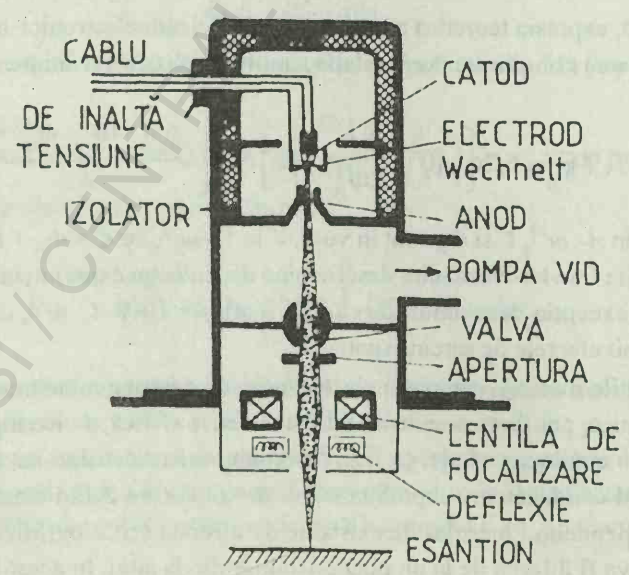


Fig. 6.8
Schema unui tun electronic cu lentila de focalizare și bobinele de deflexie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.6.2 *Obținerea fasciculelor intense de electroni și ioni*

Studii teoretice referitoare la comportarea relativistă a fasciculelor intense de electroni s-au întreprins încă din 1930. Avem în vedere lucrările de pionerat ale lui Bennett cu privire la comportarea unui flux confinat (comprimat radial) de electroni și ale lui Alfvén referitoare la limitarea curentului în fluxurile de radiații cosmice. Producerea unor fascicule intense de electroni, caracterizate prin curenți de intensitate de zeci de kA și tensiuni de ordinul megavolților, s-a reușit de-abia în anul 1960, de către T.C.Martin (Anglia). Cercetări privind realizarea unor tehnologii adecvate de producerea de fascicule de intensitate de ordinul megaamperilor și megavolților cu o durată de aproximativ 10^{-7}s, s-au întreprins susținut în ultimul deceniu în S.U.A., Japonia și Anglia. Sunt utilizate în acest scop așa numitele generatoare multiplicatoare de tensiune MARX, cu o impedeanță caracetristică de 1-50 Ω. Impulsul de tensiune se aplică unui catod cu emisie de câmp de la care jetul de electroni este accelerat către anod prin aplicarea unei tensiuni între catod și anod.

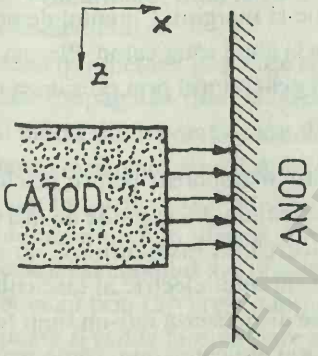


Fig. 6.9
Curgerea fluxului neconfinat de electroni printr-o diodă

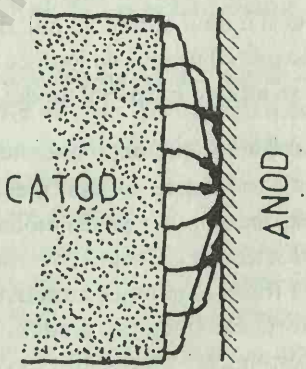


Fig. 6.10
Curgerea fluxului de electroni confinat de un parapotențial într-o diodă

Într-un astfel de sistem (tip diodă), dacă nu se aplică un câmp magnetic axial, are loc o "curgere" uniformă de curent, curgere limitată de sarcina spațială planară – curgere Child-Langmuir, fig. 6.9), până când rotirea electronilor de către câmpul magnetic propiu, $\vec{B}$ (self câmpul), determină comprimarea radială a fasciculului către axa sistemului; forța radială de confinare este: $F_r = ev_z B_0$. Curentul critic necesar confinării fasciculului se obține atunci când electronii emiși la marginile catodu-

lui ajung la anod astfel încât viteza lor este orientată aproape paralel la suprafața acestuia (fig. 6.10). Curentul critic are valoarea:

$$I_c = \frac{2\pi mc\beta\gamma}{\mu_0 e} \cdot \frac{R}{d} = 8500\beta\gamma\frac{R}{d}A\,, \qquad (6.37)$$

unde R este raza catodului, d – distanța catod-anod, A – aria suprafeței anodului, γ – factorul relativistic: $\gamma = (1-\beta^2)^{1/2}$, $\beta = v/c$. Dacă $I > I_c$, curentul de electroni este dirijat către axa sistemului; spunem că electronii se deplasează de-a lungul unor linii echipotențiale conice pentru care este satisfăcută condiția: $\vec{\mathcal{E}} - \vec{v}x\vec{B}_0 = 0$. Intensitatea curentului electronic este dată de expresia:

$$I = 8500\, g\gamma \ln|\gamma+(\gamma^2-1)^{1/2}|A\,, \qquad (6.38)$$

unde g este un factor de proporționalitate ce depinde de geometria sistemului; pentru o geometrie de forma aceleia din fig. 6.10, $g = R/d$.

Rezultatele experimentale verifică satisfăcător relația (6.38), care presupune existența și a unui curent de polarizare ca o condiție la margini. Curentul de polarizare este parțial produs de ionii ce se deplasează de la anod către catod. Plasma anodică ce se întinde în spațiul diodei, scurtcircuitează generatorul prin presiunea magnetică creată de selfcâmpul megnetic $\vec{B}_0$.

Dacă anodul este un strat metalic subțire, efectiv transparent pentru fasciculul relativist, acesta poate părăsi dioda. Propagarea fasciculului va depinde de mărimea forței electrostatice repulsive determinată de încărcarea fasciculului, cât și de mărimea forței magnetice atractive determinată de curentul electric al fasciculului. În vid, forța electrostatică predomină și fasciculul se dispersează într-un timp foarte scurt. Respingerea electronilor poate fi diminuată prin aplicarea unui câmp magnetic longitudinal de ghidare, prin neutralizarea ionilor plasmei preexistente sau prin ionizarea directă a gazului de către fasciculul electronic.

Deoarece mișcarea circulară a particulelor este determinată de forța magnetică, propagarea fasciculului poate fi caracterizată prin mărimea parametrului n/γ. Acest parametru poate fi exprimat și ca raportul intensităților a doi curenți și anume: $n/\gamma = I/I_{AL}$, unde I este intensitatea curentului din fascicul, iar I_{AL} este curentul critic Alfvén-Lawson,

$$I_{AL} = Ne\beta c = \frac{4\pi mc}{\mu_0 e}\beta\gamma = 1700\beta\gamma A\,. \qquad (6.39)$$

Pentru $n/\gamma < 1$, orbitele electronilor sunt aproximativ sinusoidale și propagarea este posibilă (fig. 6.11).

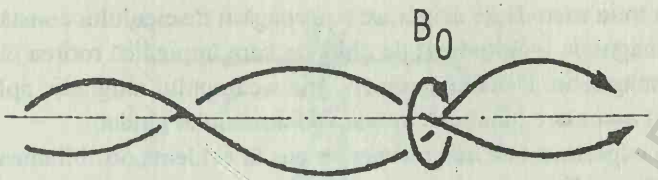


Fig. 6.11
Traiectoriile electronului într-un fascicul în propagare

Dacă intensitatea fasciculului crește, se ajunge la situația când girodiametrul fasciculului electronic în selfcâmpul magnetic $\vec{B}_0$ este aproximativ egal cu raza fasciculului. Electronii din fascicul se rotesc, în acest caz, total în jurul axei fasciculului și propagarea se oprește.

Aceasta are loc când $I = I_{AL}$ sau $n/\gamma = 1$ pentru o distribuție radială uniformă de curent. Prin urmare, când $n/\gamma \approx 1$ selfcâmpul magnetic influențează puternic propagarea fasciculului.

Există trei metode prin care se poate realiza depășirea curentului limită, când se stopează propagarea fluxului electronic. Prima este metoda "neutralizării curentului" și derivă din tendința naturală a plasmei sau a oricărui conductor de a-și modifica brusc rezistența electrică în prezența unui câmp magnetic. Curentul rapid crescător din fascicul induce un câmp electric axial care determină o anulare parțială a curentului returnat în plasmă. Curentul rezultant (curentul diferență dintre curentul fasciculului și curentul din plasmă) determinată orbitele electronilor, astfel încât n/γ este înlocuit prin (n/γ) rezultant. Pentru o plasmă înalt conductoare, curentul rezultant poate fi redus la o valoare atât de mică încât fasciculul electronic dispare și electronii vor fi împrăștiați către pereții incintei, impiedicând astfel giromișcarea în jurul axei diodei.

A doua metodă, prin care se asigură condiții de propagare a fasciculului electronic, presupune realizarea unei distribuții radiale neuniforme de curent. De exemplu, un fascicul în care cea mai mare parte a curentului "curge" într-un sector de lângă marginea incintei ($n/\gamma > 1$), se va propaga prin rotirea electronilor numai în afara sectorului de curgere. Pe de altă parte, în cazul unei distribuții de tip Bennett, densitatea de curent este diminuată pe axa sistemului. Se poate arăta că raportul n/γ este proporțional cu raportul dintre energia selfcâmpului magnetic al electronilor din fascicul și energia cinetică a acestora. Distribuția neuniformă a curentului electronic reduce energia selfcâmpului magnetic, crescând astfel capacitatea de propagare a fasciculului.

Cea de-a treia metodă de asigurare a propagării fasciculului constă în aplicarea unui câmp magnetic longitudinal de ghidare, care împiedică rotirea electronilor în selfcâmpul magnetic. Densitatea de energie a câmpului magnetic aplicat poate fi mai mică sau mai mare funcție de mărimea fasciculului ghidat.

Cercetări experimentale mai recente au pus în evidență posibilitatea unei propagări electrostatice. Cu ajutorul unui fascicul laser se realizează un canal de ioni prin mediul gazos din incintă (diodă). Când un capăt al fasciculului pătrunde în canalul de ioni electronii vor fi expulzați (fasciculul este desfăcut), părăsind regiunea de gaz ionizată. Partea din fascicul rămasă are sarcina neutralizată de ionii din canal, astfel încât devine posibilă propagarea acestuia de-a lungul canalului.

Fasciculele electronice înguste sunt utilizate la așa zisa fuziune confinată inerțial. S-a observat astfel fenomenul de autofocalizare a unui fasciculelectronic cu o densitate de curent de 10^6–10^7 A/cm^2, rezultând astfel o concentrare mare de sarcină în jurul axei diodei. Canalul de propagare al electronilor este lung comparativ cu cel al ionilor emiși de anod și care prezintă doar o mică defocalizare (deflexie) datorată câmpului magnetic. La generatorii de curent înalt o parte însemnată din curentul total o reprezintă curentul de ioni, din care poate fi focalizat geometric prin fuziune confinată inerțial. Curentul de ioni (~ 1 MA) se poate produce și propaga către un eșantion când într-o diodă sunt îndeplinite condițiile de producere și propagare. Fenomenul care asigură propagarea fluxului ionic îl constituie suprapresiunea creată de curentul de electroni ce se deplasează într-un câmp magnetic transversal. Ionii traversează liber spațiul anod-catod, prezentând o deflexie mică, în timp ce electronii descriu orbite ciclotronice (fig. 6.12):

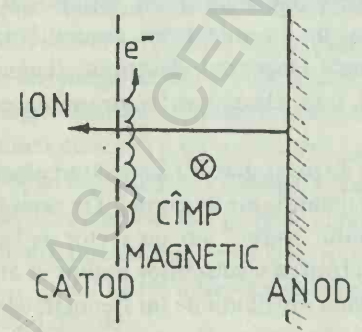


Fig. 6.12
Producerea și propagarea unui fascicul de ioni într-o diodă, utilizând un câmp magnetic transversal pentru realizarea suprapresiunii curentului electronic.

$$B_c = \frac{mc}{e}\frac{1}{d}\beta\gamma . \qquad (6.40)$$

O altă metodă de generare de fascicule de ioni intense constă în prevenirea îngustării fasciculului utilizând un câmp magnetic axial și permițând electronilor să traverseze anoda (pierzând o fracțiune mică din energia lor), folosind un sistem de dublă diodă (fig. 6.13). Electronii reflectați de cel de-al doilea catod sunt reîntorși în prima diodă. Multiplele reflexii ale electronilor sunt însoțite de pierderi de energie ale acestora ceea ce duce la creșterea concentrației lor în vecinătatea anodei. Prin această metodă se pot genera curenți de a-

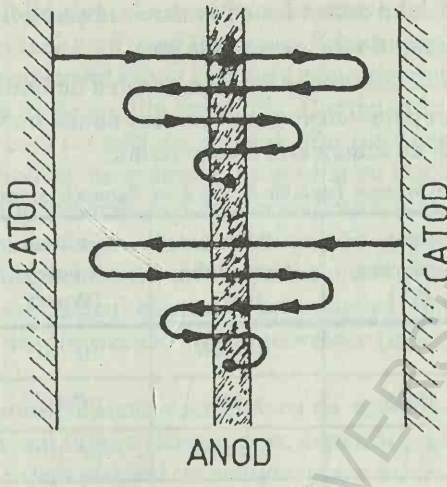


Fig. 6.13
Metoda dublei diode de producere a unor fascicule intense de ioni

proximativ 200 kA. Astfel de duble diode sunt utilizate ca generatoare de impulsuri de curent, de putere aproximativ 10^{13}-10^{14} W, folosite drept comutatoare de deschidere, la ieșirea sistemelor de memorie magnetică de înaltă densitate.

6.6.3 *Utilizarea fasciculelor de electroni*

Fasciculele de electroni pot fi utilizate de așa manieră (funcție de energia electronilor din fascicul) încât în unele cazuri se produce încălzirea puternică a eșantionului și alterarea legăturilor chimice iar în alte cazuri fasciculele de electroni se comportă neinvaziv fără alterarea proprietăților chimice sau de structură. În tabelul 6.2 se indică unele aplicații ale fasciculelor de electroni specificându-se și parametrii specifici de utilizare.

Topirea cu fascicul de electroni se utilizează la purificarea metalelor. Metalele refractare (cu punct ridicat de topire) și materialele reactive pot fi menținute timp îndelungat în stare topită, în vid, până când se evaporă impuritățile.

Evaporarea cu ajutorul fasciculului de electroni este în mod curent folosită pentru realizarea de acoperiri metalice sau dielectrice, cum ar fi oglinzi, straturi antireflectante pe lentile optice, precum și în industria semiconductorilor. Se pot realiza prin procedeul evaporării aliaje și compuși ale unor materiale refractare sau reac-

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tive, evaporarea metarialului având loc ca urmare a absorbției de energie de la fascicul, în timp ce evaporatorul este menținut la rece.

Sudarea cu fascicul de electroni permite realizarea de îmbinări foarte fine și rezistente mecanic, suduri puțin tensionate, deoarece numai un volum mic din materialul din jurul canalului de sudură este afectat termic.

Tabelul 6.2 Tehnologii ce folosesc fascicule de electroni. Parametri și caracteristici de utilizare

Tehnologia	Tensiunea de accelerare (kV)	Puterea fasciculului (kW)	Densitatea de putere (Wm^{-2})	Diametrul fasciculului (mm)
Topire	15-35	10-2000	10^8-10^9	1-10
Evaporare	10-35	5-500	10^9-10^{10}	0,5-5
Sudare	30-170	0,1-100	10^9-10^{11}	0,2-2
Găurire	80-170	1-60	10^{10}-10^{13}	0,05-0,5
Litografie	10-25	10^{-8}-10^{-4}	10^5-10^8	10^{-6}-10^{-3}
Tratament prin topire	20-150	1-10	10^8-10^{10}	0,2-2
Polimerizare	20-100	1-50	10^4-10^6	10-100

Găurirea cu fascicul de electroni necesită fascicule pulsatorii cu diametrul foarte mic, de ordinul 0,01-1 mm și de densitate de putere chiar mai mare decât 10^{13} $W \cdot m^{-2}$.

Tratamente de suprafață cu fascicul de electroni. Energia fasciculului de electroni se disipă sub formă de căldură într-un strat de la suprafața esantionului putându-se obține topirea superficială și transferarea în anumite zone ale topiturii de molecule organice sau alți aditivi obținându-se așa numita "decorare" a suprafeței. În urma tratamentului se pot obține suprafețe cu proprietăți deosebite: duritate mare, rezistență sporită la coroziune etc.

Litografia cu fascicul de electroni este curent folosită în tehnologia microcircuitelor la realizarea cablajelor imprimate, dispozitivelor planare discrete, circuitelor integrate etc. Litografia (în electronică) constă într-o serie de procese fizico-chimice care au ca scop formarea la suprafața unui substrat (metalic, semiconductor sau dielectric) a unui strat subțire protector cu o configurație corespunzătoare elementelor discrete sau circuitului integrat. Într-o primă etapă substratul este acoperit cu un strat subțire, dintr-un material sensibil la radiații, numit rezist (în cele mai multe cazuri dintr-un polimer organic). Iradierea cu un fascicul electronic determină modificarea solubilității chimice a rezistului în zonele expuse iradierii. Într-o etapă urmă-

toare, zonele mai solubile ale rezistului (fie cele expuse, fie cele neexpuse iradierii, depinde de polaritatea rezistului) sunt înlăturate. Prin urmare, rezistul rămas servește drept mască pentru substratul căruia i se poate acum imprima o anumită configurație, exact ca imaginile de pe un film fotografic. Configurația pe substrat este imprimată în zonele de pe care s-a înlăturat rezistul, prin electrodepunere, depunere chimică sau implantare ionică, de exemplu. Litografia cu fascicul electronic prezintă două avantaje deosebite: un înalt grad de flexibilitate și precizie; viteză mare de înscriere a configurației dorite pe substrat, configurație care poate fi realizată și controlată cu ajutorul unui calculator, ceea ce conferă o înaltă rezoluție tehnologiei. Actualmente litografia cu fascicul electronic este singura tehnologie de proiectare a circuitelor integrate de dimensiuni submicrometrice (mai puțin de 0,5 μm și chiar mai puțin de 100 nm).

La interacțiunea unui fascicul electronic cu un eșantion solid (electronii pot fi absorbiți într-un strat mai subțire sau mai gros, depinzând de proprietățile locale ale eșantionului) acesta suferă pierderi de energie, poate excita radiații secundare (luminescență, radiații X) sau produce electroni secundari (Cap.3, fig.3.30). Utilizând unul sau mai multe (de exemplu, trei pentru imagini color) fascicule electronice focalizate și baleiate se obțin imagini, așa cum este cazul *tuburilor catodice* utilizate ca video displeiere sau ca osciloscoape.

Fasciculele de electroni intense pot fi utilizate la *generarea de microunde* (1-10 GHz) *sau de radiații din domeniul de la infraroșu la ultraviolet* (*laserul cu electroni liberi*) prin propagarea fasciculului electronic de-a lungul unui câmp magnetic variabil periodic și accelerarea colectivă a ionilor din spațiul catod-anod si care se găsesc cu preponderență în fruntea fasciculului. Microundele produse în acest mod sau de alte surse (magnetroane, girotroane, ocilatori cu catod virtual, clistroane etc.) sunt utilizate la încălzirea plasmei de fuziune, accelerarea particulelor și direcționarea energiei transmise.

Fasciculele de electroni sunt utilizate, de asemenea, *la excitarea laserilor* prin excitarea electronică și a nivelurilor vibraționale ale moleculelor și excimerilor, cât și *la inițierea unor reacții chimice*.

Fasciculele electronice de înaltă putere și energie sunt utilizate la confinarea magnetică a plasmei de fuziune, într-o geometrie lineară sau toroidală, *cât și la încălzirea plasmei*. Până în prezent, s-a reușit o încălzire a plasmei la o temperatură de câteva mii de electronivolți pentru o densitate a particulelor de $5 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}. Încălzirea este determinată de instabilitățile fluxului de particule. De exemplu, o interacțiune dintre electronii fasciculului și a plasmei determină fluctuații ale câmpului electric de aceeași frecvență ca a electronilor din plasmă. Aceste câmpuri contribuie în mod direct la încălzirea electronilor plasmei și excită oscilații de alte frecvențe, care apoi disipă energie termică în particule.

Utilizarea fasciculelor de electroni pentru confinarea plasmei de fuziune, cu ajutorul câmpului magnetic în sisteme toroidale, presupune realizarea unor inele de electroni și ioni ce înconjoară plasma. Inelele de electroni se formează prin injecția unui fascicul electronic transversal pe direcția unui câmp magnetic. Electronii se rotesc în jurul liniilor de câmp magnetic, generând un curent electric cu simetrie cilindrică, care la rândul lui produce în interiorul cilindrului de curent un câmp magnetic de aceeași direcție dar de sens opus câmpului magnetic exterior aplicat. Pentru un curent suficient de intens sensul câmpului magnetic creat poate fi inversat, formându-se astfel o rețea densă de linii de câmp ce înconjoară plasma, altfel spus se creează o trapă magnetică.

În electronooptică *fasciculele de electroni sunt utilizate în microscoapele electronice.*

6.7 Microscopia electronică cu efect de câmp

În 1937, E.W.Müller a inventat microscopul cu emisie de câmp (FEM, Field Emission Microscope), care în principiu presupune existența unui electrod-vârf punctual conductor, orientat către un strat fluorescent depus pe un ecran din sticlă, acoperit cu un strat conductor și care este menținut la un potențial pozitiv, de aproximativ $1 \div 10\ kV$, în raport cu vârful punctual. Rezultă, astfel, un microscop proiector (fig. 6.14) având o mărire mai mare de 10^5 și o rezoluție de 20 Å, care este suficientă pentru a pune în evidență (vizualiza) atomi singulari adsorbiți pe suprafața vârfului punctual.

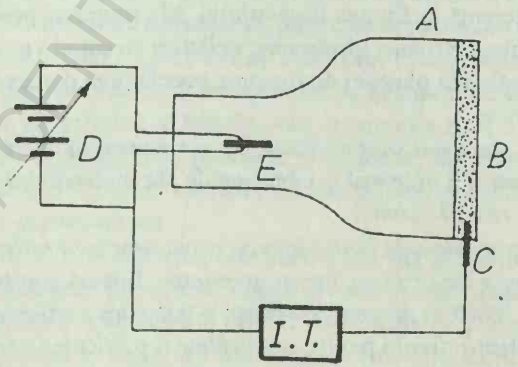


Fig. 6.14

Schema de principiu a unui microscop electronic cu efect de câmp: A – incinta vidată din sticlă ($p < 10^{-9}$ *Torr*); B – ecran fluorescent, acoperit pe dinăuntru cu un strat metalic de conductor; C – conexiune a ecranului în circuitul exterior de înaltă tensiune (I.T.); D – sursa de joasă tensiune pentru curățirea și încălzirea instantanee a emitorului de câmp *E*.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din panta curbei $\ln(j/\mathcal{E}^2) = f(1/\mathcal{E})$ se poate determina funcția de lucru medie a suprafeței emitorului (vârful punctual), deoarece conform ecuației Fowller-Nordheim (6.36), $\frac{\partial [\ln (j/\mathcal{E}^2)]}{\partial (1/\mathcal{E})} \approx \Phi^{3/2}$. La încălzire, câmpul emitorului generează la capăt forme hemisferice corespunzătoare fețelor planelor cristalografice de arie mare. Funcțiile de lucru ale acestor plane pot fi determinate prin captarea electronilor emitorului într-o cutie ("cupă") Faraday.

Informații deosebit de utile cu privire la structura de benzi energetice a emitorului, stărilor de suprafață, distribuției nivelurilor energetice ale atomilor sau moleculelor adsorbite la suprafața emitorului și chiar cu privire la nivelurile energiei de vibrație a capetelor rețelei, pot fi obținute din studiul distribuției energiei totale (DET) a electronilor emiși prin efect de câmp. Astfel, s-a observat apariția unui maxim al distribuției energiei totale corespunzător planului (100) al unui cristal de molibden și de wolfram care, s-a atribuit existenței unor stări de suprafață în acest plan și care dispare când are loc adsorbția. O structură similară în DET a fost observată pentru regiunile care conțin un singur atom adsorbit de Ca, Sr sau Ba. În acest caz structura este dată de un fenomen de tunelare rezonantă când nivelurile energetice lărgite (despicate) ale atomului adsorbit se suprapun peste nivelurile de energie ale metalului sau chiar mai jos decât nivelul Fermi a metalului. Prin compararea spectrelor de distribuție a energiei totale ale hidrogenului și deuteriului adsorbit pe un emitor cu efect de câmp din wolfram, la 78K, urmată de încălzire până la temperatura camerei (300K), s-au putut identifica modurile (nivelurile) energiei de vibrație ale speciilor moleculare adsorbite.

Emitorii cu efect de câmp constituie surse electronooptice de fascicule de electroni de secțiune mică și de densitate de curent mare.

Așa de exemplu, sursele electronice care sunt în același timp și microprobe pot produce fascicule de electroni de lărgime mai mică de 5000 Å și cu o densitate de curent mult mai mare decât catozii cu emisie termoionică. Crewe și colab. (University of Chicago) au pus la punct metoda microscopiei electronice de baleiaj cu efect de câmp cu o rezoluție de 5 Å, curentul fasciculului de electroni fiind de o sută de ori mai mare decât acela corespunzător cazului unui emitor termoionic; aceasta permite creșterea vitezei de baleiaj.

Conform ecuației Fowler-Nordheim, valabilă la temperatura camerei și mai jos, aplicarea câmpului electric concomitent cu creșterea temperaturii emitorului duce la apariția emisiei termice de câmp (TEF, Thermal Field Emission) la temperaturi moderate și la apariția emisiei Schottky la temperaturi și câmpuri electrice intense. Dacă se utilizează un emitor din wolfram cu suprafața de emisie orientată în planul

cristalografic (100) și dacă în plus aceasta este acoperită cu un strat subțire de oxid de zirconiu, se face ca funcția de lucru să fie micșorată, iar stabilitatea termică să fie obținută pentru $T > 1900\ K$. Astfel de emitori au un timp de viață mare și sunt utilizați să lucreze fie în regim de emisie termică de câmp (TEF), fie în regim de emisie Schottky. Avantajul acestor moduri de lucru, în comparație cu emisia în câmp la temperaturi mai joase, constă în posibilitatea lucrului la presiuni mai mari în incintă, de la 10^{-10} la 10^{-8} *Torr*, menținându-se aceeași intensitate a emisiei. De obicei, fluctuațiile de curent sunt mai mici de 1%, iar dispersia în energie a fasciculului electronic este de aproximativ 0,4 *eV* când se lucrează în regim de emisie Schottky. Toate acestea indică obținerea unei imagini mult mai luminoase (datorită creșterii strălucirii catodului) când se lucrează înregim de emisie Schottky decât în regim de emisie în câmp la rece.

Emisia catodică Schottky se utilizează curent în microscopia Auger de baleiaj de înaltă rezoluție, la înregistrarea informației de înaltă densitate, în microscopia de baleiaj de joasă tensiune și în producerea de fascicule electronice utilizate la fabricarea microcircuitelor integrate.

Pe de altă parte, catozii cu emisie de câmp la rece sunt utilizați la amorsarea unor descărcări în arc în vid, descărcări care produc curenți de intensitate mare sub formă de impulsuri cu durata de mai puțin de o microsecundă și care duc la generarea de radiații X.

6.8 Microscopia ionică de câmp

Microscopia ionică de câmp (FMI, Field Ion Microscopy) a fost introdusă de E.W. Müller în 1951 ca metodă de vizualizare directă a atomilor individuali de pe suprafața unui solid. În următorii 20 de ani descoperirii microscopia ionică de câmp a fost singura metodă fizică, de rezoluție atomică. Microscopia ionică de câmp reprezintă în prezent una din metodele principale de studiu în știința materialelor și a suprafețelor.

Mărirea înaltă în microscopul ionic de câmp se datorește proiecției aproape radiale a ionilor din jurul capătului punctiform al unui fir ascuțit, din materialul de studiat, pe un ecran fluorescent. Firul ascuțit (ca un ac) reprezintă tocmai "emitorul de câmp" sau "vârful" emitor de câmp și are o rază de curbură, la capăt, de aproximativ câteva zeci de nanometri. Ionii sunt generați la suprafața vârfului prin așa numitul proces de ionizare în câmp. Vârful emitor este plasat într-o incintă vidată la presiune joasă ($1 \div 100\ mPa$) și în care se introduce un așa numit "gaz imagine", cum ar fi heliul sau neonul. Vârful emitor este conectat la un potențial pozitiv, de ordinul

$5 \div 30$ *kV*, ceea ce duce la apariția unui câmp electric la vârf de ordinul $(1 \div 6)10^{10}$ *V/m*. La astfel de câmpuri intense se produce ionizarea atomilor gazului imagine din vecinătatea vârfului prin tunelare electronică a câte unui electron de la atomii gazului către suprafața vârfului. "Ionii de câmp" pozitivi, astfel formați, sunt dirijați de-a lungul liniilor de câmp din vecinătatea suprafeței vârfului emitor către ecranul fluorescent unde produc spoturi imagine. Deoarece ionii de câmp sunt creați preferențial în vecinătatea atomilor de la suprafață (atomi de la capetele libere ale rețelei cristaline), imaginea care se formează pe ecran constă dintr-un anume aranjament de spoturi luminoase, fiecare spot corespunând unui atom singular de pe suprafața vâfului emitor.

Microscopia ionică de câmp este foarte asemănătoare, în principiu, cu microscopia de emisie în câmp inventată de Müller în 1937. În microscopia de emisie în câmp vârfului emitor i se aplică un potențial negativ, iar electronii care tunelează de la suprafață în vid dau imaginea pe un ecran fluorescent. Deoarece procesul de tunelare este foarte sensibil la variația funcției locale de lucru, diferitelor regiuni de pe suprafață le vor corespunde imagini cu contrast diferit, deoarece densitatea electronilor tunelați din fasciculul care cade pe ecran este diferită. Microscopia de emisie în câmp nu necesită prezența în incinta vidată a unui "gaz imagine" si se poate lucra la intensități ale câmpului electric cu un ordin de mărime mai mic decât în microscopia ionică de câmp. Datorită componentei mari a vitezei laterale a electronilor emiși și a lungimii de undă de Broglie mare a acestora, puterea de rezoluție a microscopului de emisie în câmp este limitată la aproximativ 2 nm, neputându-se atinge rezoluția atomică obținută în microscopia ionică de câmp. Componenta laterală a vitezei ionilor pozitivi din microscopia ionică de câmp poate fi măsorată prin măsorarea temperaturii emitorului (de obicei de ordinul 77K sau mai jos), precum si prin măsorarea lungimii de undă de Broglie a ionilor până la limita la care fenomenul de difracție este neglijabil.

În figura 6.15 este dată imaginea obținută prin microscopie ionică de câmp în cazul unui "vârf emitor" din rodiu (Rh). Zonele circulare întunecate din imagine corespund planurilor cristaline plate, cu indici Miller de valoare mică. Aceste zone sunt întunecate datorită atomilor interiori care nu se găsesc suficient de în afară pentru a produce o intensificare suficientă a câmpului electric local. Cercurile de spoturi luminoase ce înonjoară zonele întunecate sunt imagini ale atomilor de suprafață ale straturilor atomice individuale, fiecare cerc luminos de rază din ce în ce mai mare corespunzând, succesiv, unui strat atomic dince în ce mai profund. Din simetria figurilor imaginii se pot determina indicii Miller ale planelor observate. De la caz la caz, pot fi indexate și unele plane cristalografice cu indici Miller superiori corespunzătoare atomilor interiori.

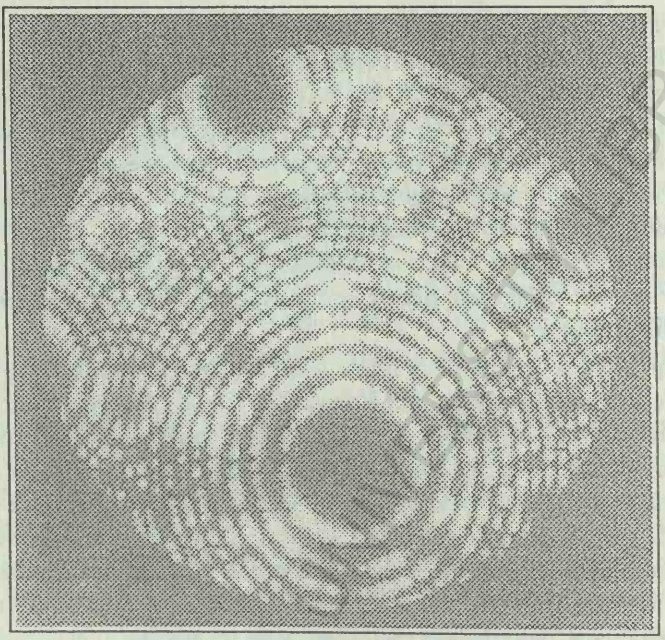


Fig. 6.15

Imagine obținută prin microscopie ionică de câmp în cazul unui "vârf emitor" din rhodiu (Rh). Imaginea a fost înregistrată în atmosferă de He la presiunea de 1,3 *mPa* și pentru o diferență de potențial de 6,5 *kV*. Regiunile circulare întunecate din regiunea centrală a imaginii corespund planelor cristaline (111); J.A. Panitz, "Field Ion Microscopy – A Review of Basic Principles and Selected Applications". J.Phys., E 15, 1281-1294 (1982).

Deoarece microscopul ionic de câmp este un microscop cu proiecție punctuală, mărirea lui este dată de expresia:

$$M = D/\beta r\,, \tag{6.41}$$

unde D este distanța dintre vârful emitor și ecranul fluorescent, r este raza capătului vârfului emitor, iar ß este un factor de "compresie" a imaginii datorat faptului că vârful emitor nu este o sferă în spațiul liber. În mod obișnuit, valorile lui ß sunt cuprinse în domeniul 1,5-1,8. Dacă vârful emitor are raza curburii la capăt de câteva zeci de nanometri, se obține o mărire de câteva milioane de ori. Astfel de vârfuri de emisie de câmp se obțin prin procedee de polizare chimică sau electrochimică. Este important de specificat că, deoarece ionii sunt generați în imediata vecinătate a suprafeței vârfului nu apare o mișcare a capetelor rețelei (suprafeței) în raport cu fasciculul ionic. Prin urmare, vibrațiile suprafeței libere nu vor fi mărite așa cum se întâmplă în microscopia electronică convențională.

Rezoluția microscopului ionic de câmp este determinată de întinderea regiunii spațiale de deasupra atomilor de suprafață, regiune în care se produce ionizarea "gazului imagine" (zona de ionizare), de componenta laterală a vitezei ionilor marginali din fascicul și de efectele de difracție determinate de micșorarea lungimii de undă de Broglie a ionilor. În comparație cu primele două efecte, ultimul efect este neglijabil astfel că, rezoluția se poate determina cu o relație de forma:

$$\delta = \delta_0 + C(rT/\mathscr{E})^{1/2}, \qquad (6.42)$$

unde δ_0 este diametrul zonei de ionizare (ideal, diametrul atomilor gazului de ionizare), C este o constantă, r este raza vârfului și $\mathscr{E}$ este intensitatea câmpului electric aplicat. Relația de mai sus implică că, pentru o rezoluție cât mai bună raza vârfului trebuie să fie cât mai mică posibil, iar câmpul electric cât de înalt posibil. Aceste condiții sunt cele mai bine satisfăcute când se utilizează heliul ca "gaz imagine", datorită potențialului lui de ionizare înalt și temperaturii de condensare joase. Totuși, așa cum vom vedea mai jos, pentru multe materiale nu se poate obține imaginea la intensități ale câmpului corespunzătoare ionizării heliului. Pentru aceste materiale se utilizează alte "gaze imagine" cum ar fi neonul, argonul sau hidrogenul (destul de des utilizat).

Câmpul electric aplicat în microscopul ionic de câmp poate fi utilizat și la vizualizarea controlată a atomilor din diverse straturi atomice de suprafață, adică vizualizarea strat după strat, din exterior spre interior și invers. La o intensitate a câmpului, de obicei mai mare decât intensitatea câmpului ionului imagine, atomii suprafeței sunt izolați și desorb de pe suprafață. Acest proces este cunoscut sub numele de evaporare în câmp, când atomii evaporați sunt atomii suprafeței substratului sau desorbție în câmp, când atomii evaporați sunt cei adsorbiți anterior pe suprafață. Trebuie remarcat că evaporarea în câmp în regiunea unui plan cu indici Miller mici deplasează atomii substratului de la margini spre interiorul planului, un întreg strat la un moment dat. Procesul este foarte utilizat ca etapă finală în prepararea probei, înainte de vizualizarea în câmpul ionic, deoarece suprafața astfel obținută este lucioasă la scară atomică și lipsită de impurități. Evaporarea în câmp poate fi utilizată pentru a explora regiunea interioară de lângă suprafața unei probe cât și pentru a studia defectele care nu se extind până pe suprafața exterioară inițială.

Procesul evaporării în câmp poate fi înțeles calitativ în cadrul teoriei clasice când se consideră curbe de energie echipotențială unidimensionale. În modelul său original, Müller consideră evaporarea în câmp ca un proces de traversare de către un ion de sarcină n a unei bariere de potențial, formată prin suprapunerea curbei de energie potențială ionică (aproximată printr-un potențial imagine) și potențialul dat

de câmpul electric aplicat. Această barieră este de fapt o barieră Schottky și energia de activare pentru evaporarea de câmp este dată de o expresie simplă:

$$Q = Q_0 - (n^3 e^3 \mathscr{E})^{1/2}, \tag{6.43}$$

unde Q_0 este energia necesară de a deplasa un ion de sarcină ne de la suprafață în absența câmpului electric, e este sarcina electrică elementară și $\mathscr{E}$ este intensitatea câmpului electric aplicat. Pentru rafinarea modelului, se pot lua în considerare corecții care să țină cont de diferența dintre polarizabilitatea atomului și ionului. La o temperatură dată, rata evaporării în câmp este dată de o expresie de tip Arrhenius de forma

$$K_e = K_0 \exp(-Q/K_B T), \tag{6.44}$$

unde K_0 este prefactorul (coeficientul) Arrhenius, K_B – constanta Boltzmann, iar T – temperatura absolută. Deși, se acceptă în general că, modelul "curbării" nu este realistic din punct de vedere fizic, deoarece nu există nici o curbare a imaginii din punct de vedere clasic la o așa de mică distanță, surprinzător modelul Müller prevede cu destulă precizie evaporarea în câmp a celor mai multe metale. Totuși, nu prevede cu destulă precizie dependența experimentală (măsurabilă) de câmp a energiei de activare pentru *W* și *Rh*.

Conform modelului Gomer al "schimbului de sarcină" sau a modelului "intersecției" pentru evaporarea în câmp, ionizarea are loc la o valoare a energiei corespunzătoare punctului de intersecție a curbelor de energie potențială atomică și ionică. Dacă acest punct cade mai sus decât maximul barierei clasice Schottky modelul curbării imaginii nu se aplică. Deși forma exactă a curbei tipice pentru energia potențiala ionică nu este cunoscută, făcând aproximații rezonabile pentru curbele de energie potențială ionică, este posibil de a reproduce cele mai multe din datele experimentale cu privire la evaporarea de câmp în cadrul acestui model. Abordarea mai recentă, din punct de vedere al mecanicii cuantice, a fenomenului evaporării în câmp a dus la prevederea cu precizie a dependenței de câmp a energiei de activare a acestuia.

Pentru a produce o imagine stabilă într-un microscop ionic de câmp, câmpul de evaporare a materialului trebuie să fie mai intens decât câmpul aplicat, necesar vizualizării. Totuși, numai cele mai refractare metale (cu punct ridicat de topire) au câmpul de evaporare mai mare ca $4{,}5 \cdot 10^{10}$ V/m necesar vizualizării optime în Ne și Ar, dar ionii mai grei a acestora au o efecienă mult mai mică în ceea ce privește excitarea fosforului de pe ecranul fluorescent. Un progres deosebit în dezvoltarea microscopiei ionice în câmp l-a constituit realizarea intensificatorilor (concentratorilor) de imagine, tip electrod plan cu canal (găurit, cu fantă). Acești concentratori de imagine pot converti vizualizarea ionică în vizualizare electronică, când se reali-

zează și o mărire a imaginii de 10^3 ori pentru un singurelectrod concentrator și de 10^6 ori pentru un ansamblu de electrozi. Utilizând un electrod concentrator și diferite "gaze imagine" adecvate se pot obține imagini stabile pentru cele mai multe metale și aliaje și chiar pentru unii semiconductori.

Microscopia ionică de câmp se utilizează în primul rând la studiul structurii atomice. Identificarea chimică a unor atomi prin interpretarea imaginilor obținute prin microscopie ionică în câmp a devenit posibilă în 1967 când s-a introdus metoda microscopiei ionice de câmp pentru studiul atomului sau de "sondare atomică". Există câteva procedee de "sondare atomică" utilizate în mod curent. Cel mai utilizat procedeu de "sondare atomică" este reprezentat în figura 6.16, după reprezen-

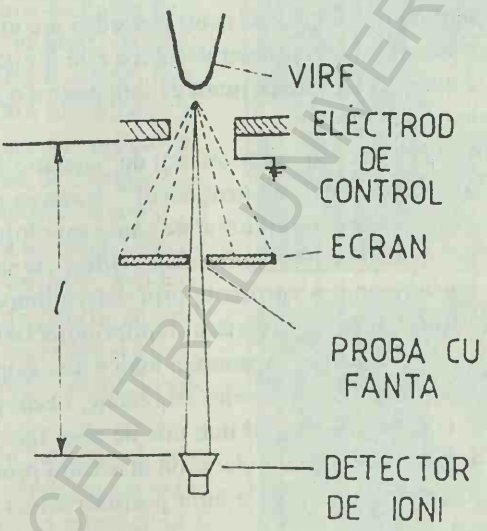


Fig. 6.16
Reprezentarea schematică a unui microscop ionic de câmp ce lucrează prin procedeul de sondare atomică

tarea originală a lui Müller, Panitz și McLane. Vârful poate fi deplasat din exterior astfel încât să se producă o aliniere a atomului sau atomilor de studiat cu o fantă de observație practicată în ecranul de vizualizare al microscopului ionic. În timpul mic de superpoziționare a vârfului (10-100 ns) se aplică un impuls electric de înaltă tensiune (0,5-3 kV) peste tensiunea de vizualizare, atomii de sarcină *n* transformându-se în ioni pozitivi (evaporare în câmp). Ionii vor traversa fanta de sondare și vor intra într-un tub de drift, după care cad pe un detector de ioni. Valorile raportului ma-

IOAN IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

să-sarcină ale ionilor desorbiți sunt determinate prin măsurarea timpului lor de zbor de la vârf, prin fanta de sondare și tubul de drift, până la detectorul sensibil de ioni. Se poate obține o îmbunătățire a rezoluției în masă dacă se utilizează un focalizator de energie, adică un tub de drift curbat în locul unui tub de drift drept, cum se indică în figura 6.16.

Posibilitatea de a identifica anumite tipuri de atomi asociată cu punerea în evidență a unor particularități de structură (de exemplu, defecte de rețea), face din microscopia ionică de câmp în varianta "sondare atomică printr-o fantă" o metodă adecvată pentru cercetări în metalurgie, cum ar fi segregarea granițelor de grăunți.

Un alt procedeu de "sondare atomică", cunoscut sub denumirea de "sondare atomică în zona magnetică", utilizează un câmp magnetic pentru a separa și identifica ionii desorbiți sau evaporați în câmp. Deși acest procedeu are în mod inerent o rezoluție mare demasă, nu este de obicei utilizat deoarece este limitat domeniul de masă măsurabil al ionilor și necesită un număr mare de ioni pentru a se obține un spectru de masă acceptabil pentru interpretare.

În anul 1972, Panitz introduce un alt procedeu de "sondare atomică" cu ajutorul microscopului ionic de câmp și anume procedeul "sondarea atomului imagine". Ecranul de vizualizare al microscopului ionic de câmp este înlocuit cu un detector de imagine, sensibil la impactul cu ionii individuali. Diferitele specii atomice desorbite de pe suprafața vârfului sunt identificate prin determinarea timpului de zbor propriu al ionilor detectați. Deoarece numărul ionilor detectați per puls este mult mai mare face ca acest procedeu al microscopiei ionice de câmp să fie mai adecvat studiului adsorbției pe suprafață și proceselor de reacție, decât procedeul "sondare atomică printr-o fantă" (fig. 6.16). Timpul mai mic de zbor face ca să fie mai puțin importantă rezoluția de masă. Un avantaj deosebit al acestui procedeu este acela de a obține cu ușurință imagini topografice a unor porțiuni selectate de pe suprafața probei.

Cercetările experimentale ale semiconductorilor și dielectricilor prin procedeul sondare atomică au fost mult usuate prin introducerea unui nou procedeu și anume "sondare atomică cu ajutorul laserului în impulsuri". Acest procedeu al microscopiei de câmp a fost dezvoltat independent de Block și colaboratori și de Kellogg și Tsong în 1979. În această versiune a procedeului de sondare atomică, impulsul de înaltă tensiune electrică utilizat la stimularea desorbției este înlocuit cu un impuls de tensiune continuă și un impuls laser de scurtă durată. Activarea termică prin impuls laser inițiază evaporarea în câmp sau desorbția de câmp la suprafața probei. Analiza masică prin intermediul timpului de zbor se face în același mod ca în procedeul "sondare atomică printr-o fantă" (zonă cu zonă) sau ca în procedeul "sondare a atomului imagine". Utilizarea impulsului laser permite analiza de înaltă rezoluție a

materialelor de rezistivitate electrică mare, care nu pot radia impulsuri electrice de scurtă durată (nemaleabile din punct de vedere electronic). Eliminarea așa numitului "deficit de energie" asociat cu impulsul de înaltă tensiune, de asemenea, conduce la o îmbunătățire semnificativă a rezoluției de masă în procedeul "sondare atomică prin impuls laser", chiar mai bună decât aceea obținută cu tuburi de drift cu focalizare de energie. În plus, posibilitatea de a varia câmpul electric în mod continuu în studiile de desorbție în câmp, face ca procedeul "sondare atomică prin impuls laser" să fie adecvat investigării reactivității chimice de suprafață și a fenomenului de desorbție în câmp.

Microscopia ionică de câmp și spectroscopia masică în varianta "sondare atomică" sunt folosite pentru studiul multor fenomene de suprafață și a unor probleme de știința materialelor, în general.

Una din aplicațiile "unicat" ale microscopiei ionice de câmp este aceea a investigării difuziei și a interacțiunii atomilor individuali de pe suprafața unui eșantion solid. Începute pentru prima dată de Ehrlich în 1966, aceste studii au dus la determinarea cantitativă a parametrilor de difuzie și a potențialelor de interacțiune pentru o mare varietate de atomi de pe diferite substrate monocristaline. "Clusterii" atomici – aglomerările de atomi (grămăjoare, ciorchini) și cresterile epitaxiale de pe un substrat pot fi cercetate la scară ato-

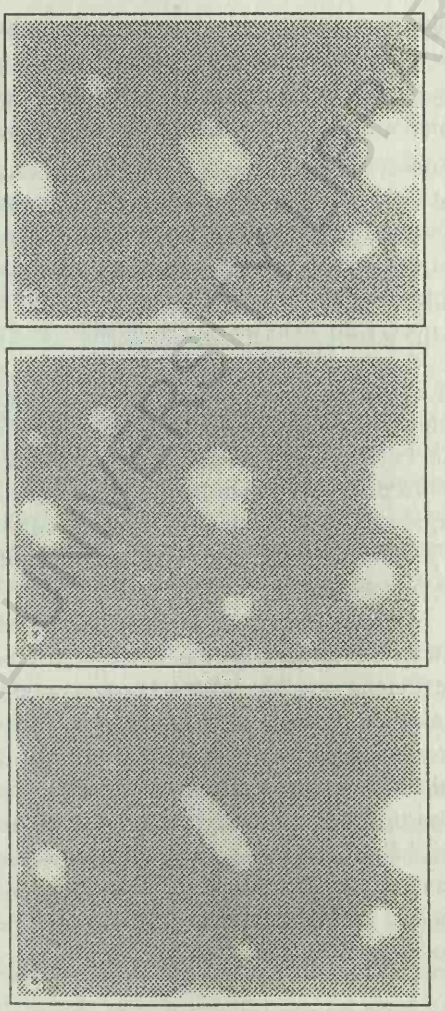


Fig. 6.17

Microfotografie obținută prin microscopie ionica de câmp ilustrând stabilitatea diferitelor configurații de "clusteri" pe un substrat monocristalin de iridiu, Ir (100): a) cluster stabil bidimensional format din sase atomi de Ir; b) unul din atomi a fost îndepartat prin evaporare în câmp la 77K, obținându-se astfel o insula bidimensionala formata din 5 atomi de Ir; c) la echilibru termic insula din 5 atomi de Ir se transforma într-un lanț unidimensional stabil de atomi. P.R. Schwoebel, G.L. Kellogg, Phys. Rev. Lett., 61, 578 (1988).

mică prin microscopie ionică de câmp. În figura 6.17 se observă germenii (elusterii) de nucleație epitaxială pe un substrat monocristalin de iridiu, Ir(100). Astfel de studii au dus la identificarea, fără dubii, a unor structuri de suprafață precum și la obținerea de informații cu privire la forțele de interacțiune interatomice care le cauzează.

Cele mai multe din aplicațiile microscopiei ionice de câmp și a procedeului sondare atomică se referă la domeniul fizicii suprafeței și interfeței solidelor. Cu ajutorul microscopului ionic de câmp este posibil de a studia microstructura diferitelor tipuri de defecte ale rețelei cu o rezoluție atomică. Chiar defectele punctiforme pot fi observate, ceea ce nu este posibil în cazul microscopiei electronice convenționale. Înainte de apariția procedeului de sondare atomică, microscopia ionică de câmp a fost utilizată pentru investigarea caracteristicilor de imagine ale diferitelor aliaje și soluții solide, granițelor de grăunți și a precipitatelor. Simularea pe computer a condus la progrese deosebite în interpretarea imaginilor obținute prin microscopie ionică de câmp. Posibilitățile oferite de procedeul "sondare atomică" sunt mult mai largi și se referă la: analiza chimică cantitativă a segregării impurităților și soluțiilor la granițele interfaciale, segregarea superficială, ordonarea, germinarea și precipitarea în aliaje.

Microscopia ionică de câmp și procedeul "sondare atomică" are impact și cu alte câteva discipline științifice. Defectele structurale produse prin iradiere pot fi studiate până la nivel de atom prin microscopie ionică de câmp. Morfologia materialelor biologice poate fi investigată tot prin această tehnică. Variațiile în compoziție la interfața semiconductor-metal pot fi investigate prin procedeul "sondare atomică". Tot cu acest procedeu se pot studia diverse reacții chimice, precum și formarea stratului inițial de oxid în procedeul oxidării suprafețelor unor metale și semiconductori. Mai recent, s-a stabilit că se poate determina chiar compoziția unor materiale, așa cum este cazul materialelor supraconductoare la temperaturi înalte, oxizi ceramici, la nivelul deatomi, utilizând microsocopia ionică și spectroscopia de masă din procedeul "sondare atomică".

6.9 Emisia fotoelectronică

6.9.1 *Legile emisiei fotoelectronice. Densitatea curentului fotoelectronic*

Efectul fotoelectric poate fi:

a) efect fotoelectric extern sau emisia fotoelectronică propriu-zisă;

b) efect fotoelectric intern, care constă în creșterea conductivității electrice a unui solid sub acțiunea radiațiilor luminoase; acest efect este caracteristic în special

semiconductorilor și dielectricilor, la care sub acțiunea radiațiilor electromagnetice i-au naștere electroni liberi în zona de conducție și goluri în zona de valență; acest efect este mai puțin pronunțat la metale, deoarece în banda de conducție a acestora există deja un număr însemnat de electroni liberi.

Emisia fotoelectronică a fost descoperită în 1889 de H.Hertz și constă în emiterea de electroni (fotoelectroni) de către un corp solid, atunci când pe suprafața lui cade o radiație luminoasă vizibilă (40 nm-70 nm) sau o radiație luminoasă ultravioletă (60 nm-380 nm). Dacă solidul emisiv este plasat într-o incintă vidată în care se găsește și un electrod aflat la un potențial pozitiv, de valoare nu prea mare, într-un circuit exterior se pune în evidență un fotocurent. Caracteristica fotocurent-tensiune este analogă caracteristicii termocurent-tensiune Richardson (fig. 6.4).

Emisia fotoelectronică este guvernată de două legi principale.

1°. Energia cinetică maximă a fotoelectronilor emiși sub acțiunea radiațiilor luminoase este direct proporțională cu frecvența radiației și nu depinde de intensitatea ei. Această lege a fost stabilită experimental de Lenard (1889) și explicată teoretic de Einstein (1905) pe baza teoriei cuantelor și de aceea este cunoscută sub numele de legea lui Einstein a emisiei fotoelectronice (premiul Nobel pe anul 1921, cu privire la teoria cuantică a radiației electromagnetice).

Einstein a extins conceptul lui Planck cu privire la cuantificarea undelor electromagnetice. El a presupus că lumina, sau oricare altă undă electromagnetică de frecvență nu, poate fi considerată ca un flux de fotoni, fiecare de energie $h\nu$. Conform raționamentului lui Einstein, fiecare foton incident cedează toată energia sa unui singur electron din solidul emisiv. Prin urmare, energia fotonului nu se distribuie uniform pe o suprafață mare și aceasta explică și faptul că fotoelectronii sunt emiși aproape instantaneu, în mai puțin de aproximativ 10^{-9}s de la iluminarea suprafeței. Energia cinetica maximă a fotoelectronilor emiși va fi:

$$E_{c\,max} = h\nu - \Phi\,, \tag{6.45}$$

unde Φ reprezintă funcția de lucru a solidului (tabelul 6.1). Din relația (6.45) se observă că există o dependență liniară între frecvența radiației luminoase incidente, nu și energia cinetică maximă a fotoelectronilor, $E_{c\,max}$.

2°. Densitatea curentului fotoelectronic este proporțională cu intensitatea fluxului luminos absorbit pe unitatea de suprafață emisivă (Stoletov, 1890).

Expresia densității curentului fotoelectronic, la metale, este dată de legea lui Fowler a emisiei fotoelectronice. În cazul temperaturilor coborâte, T tinde la OK, aceasta se scrie:

$$j = \frac{\alpha A}{2K_B^2 h^2}(\nu - \nu_0)^2 = C_1(\nu - \nu_0)^2\,, \tag{6.46}$$

unde A este constanta universală Sommerfeld din formula Richardson-Dushman (6.1), iar α se numește constantă de absorbție și se definește ca raportul dintre numărul electronilor excitați, prin absorbție de energie luminoasă și numărul total al electronilor emiși. Frecvența ν_0 constituie frecvența de prag a emisiei fotoelectronice și reprezintă frecvența minimă a radiației excitante la care solidul mai prezintă fotoemisie, $\nu_0 = \Phi/h$. Dar lucrul de extracție depinde de intensitatea câmpului electric aplicat între fotocatod și electrodul pozitiv (relația 6.20), adică fotocurentul va depinde de intensitatea câmpului electric, $\vec{\mathscr{E}}$:

$$j(\mathscr{E}) = C_1\left(\nu - \frac{\Phi_0 - \Delta\Phi}{h}\right)^2$$

sau

$$j(\mathscr{E}) = C_1\left[(\nu - \nu_0^0) + \left(\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_0 h^2}\right)^{1/2 \to 1/2}\mathscr{E}\right]^2, \qquad (6.47)$$

unde ν_0^0 este frecvența de prag în absența câmpului electric ($\vec{\mathscr{E}} = 0$): $\nu_0^0 = \Phi_0/h$.

Dacă ν este foarte apropiat de ν_0^0 și intensitatea câmpului are valori apreciabile atunci relația (6.47) se poate scrie:

$$j(\mathscr{E}) = C_2\mathscr{E}, \qquad (6.48)$$

unde $C_2 = C_1\left(\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_0 h^2}\right)$. Pentru $h(\nu - \nu_0^0) = 1$ eV și $\mathscr{E} = 10^6$ V/m contribuția la fotocurent datorită câmpului electric este mică, de numai 8%, deci relația (6.48) este valabilă numai pentru valori apreciabile ale lui $\mathscr{E}$.

La temperaturi ridicate expresia densității fotocurentului se poate scrie:

$$j(T) = \alpha A T^2 f(x), \qquad (6.49)$$

unde

$$f(x) = \int_{-\infty}^{x} \ln[1 + \exp u]\, du \qquad (6.50)$$

cu $u = \frac{E_F - W(x)}{K_B T}$, $W(x)$ fiind energia cinetică a fotoelectronului într-o direcție x normală la suprafața emisivă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul semiconductorilor electronii care participă la curentul fotoelectronic pot proveni din banda de conducție sau banda de valență, de pe nivelele donoare sau acceptoare. Spre deosebire de metale, la semiconductori funcția de lucru fotoelectronică nu coincide cu cea termoelectronică. Distribuția energetică a fotoelectronilor diferă mult de cea găsită la metale, fapt datorat variației diferite a densității de stări cu energia.

6.9.2 *Caracteristici spectrale*

Emisia fotoelectronică poate fi caracterizată și prin sensibilitatea fotoelectronică, γ_f, care se definește ca raportul dintre densitatea curentului fotoelectronic și intensitatea fluxului luminos incident și se măsoară în $\mu A/lm$; γ_f se poate defini și ca raportul dintre cantitatea de electricitate emisă și energia luminoasă absorbită (Coulomb/Joule). Se mai definește o sensibilitate fotoelectronică cuantică, γ_{fc}, ca fiind raportul dintre numărul de electroni emiși la absorbția unei cuante de energie. La metale pure, $\gamma_{fc} = 10^{-3} \div 10^{-5}$. Graficul ce reprezintă variația constantei γ_f sau γ_{fc} în funcție de frecvența radiației electromagnetice excitante se numește caracteristică spectrală a solidului emisiv.

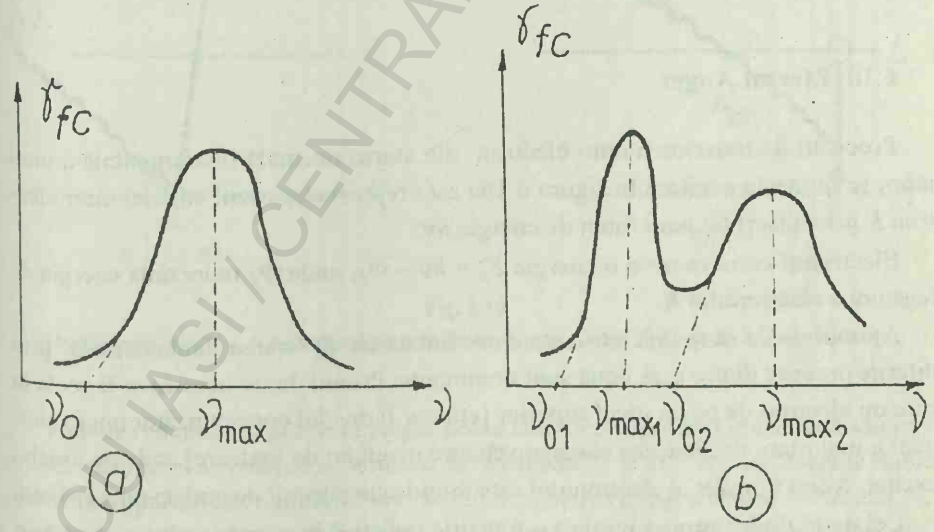


Fig. 6.18
Caracteristica spectrală a unui metal (a) și a unui semiconductor (b)

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În figura 6.18a este reprezentată caracteristica spectrală a unui metal, iar în figura 6.18b caracteristica spectrală a unui semiconductor. Se observă că la metale caracteristica spectrală prezintă un maxim. La metalele alcaline și alcalino-pământoase maximul este situat în ultravioletul apropiat, în timp ce pentru metalele greu fuzibile (Ta, W, Ni) maximul este situat în ultravioletul îndepărtat.

În cazul semiconductorilor emisia începe la frecvența ν_{01} (primul prag roșu). Minimul dintre cele două maxime ale caracteristicii spectrale se datorește existenței benzii interzise; ν_{02} se numește al doilea prag roșu.

6.9.3 *Microscoape electronice cu fotoemisie*

Spre deosebire de microscoapele electronice în care sursa de electroni este un filament încălzit, în microscoapele electronice cu fotoemisie probei de studiat i se produce un efect foroelectric extern pentru a genera fotoelectronii, utilizați apoi la formarea imaginii ca în microscoapele electronice cu transmisie (Cap. 3, fig. 3.29).

Fotoelectronii, provenind dintr-un singur strat de la suprafața probei, care face parte din ansamblul catodului, vor reda pe ecranul fluorescent topologia suprafeței, la fel ca în microscopul electronic cu baleiaj.

6.10 Efectul Auger

Procesul de tranziție a unui electron, din starea normală fundamentală a unui atom se numește excitare. În figura 6.19a este reprezentat cazul emisiei unui electron K prin absorbția unui foton de energie $h\nu$.

Electronul emis va avea o energie $E_e = h\nu - \Phi_k$, unde Φ_k reprezintă energia de legătură a electronului K.

Atomul poate să revină într-o stare neexcitată sau în "starea fundamentală" prin diferite procese dintre care două sunt dominante. Primul dintre acestea ar fi acela în care un electron de pe un nivel superior (cum ar fi nivelul corespunzător unei valori a lui n mai mare decât aceea corespunzătoare nivelului de ionizare) cade pe nivelul excitat. Acest transfer al electronului este întotdeauna însoțit de emisia unei radiații.

Cel de-al doilea proces implică o tranziție radiativă în care energia produsă prin expulzarea fotoelectronului inițial determină emisia suplimentară a unui electron din interiorul aceluiași atom. Procesul este cunoscut sub numele de proces Auger și

este ilustrat în figura 6.19b. După cum se observă, în stadiul inițial de excitare se produce o vacanță K (fig. 6.19a) și aceasta este urmată de o dezexcitare implicând transferul unui electron L pe nivelul K (fig. 6.19b). Transferul determină producerea unei radiații K_α, dar în acest condiții fotonul radiativ nu părăsește atomul ci contribuie la expulzarea (emiterea) unui electron M. Acest din urmă fenomen se numește "autoionizare" și este foarte asemănător fenomenului de excitare pus în evidență în spectrele optice. Ca și în cazul excitării inițiale (fig. 6.19a), fotoelectronul apărut la dezexcitare va avea energia egală cu energia radiației incidente (în acest caz $\Phi_K - \Phi_L$) mai puțin energia necesară emiterii electronului, adică energia de legătură a electronului emis (Φ_M în cazul nostru).

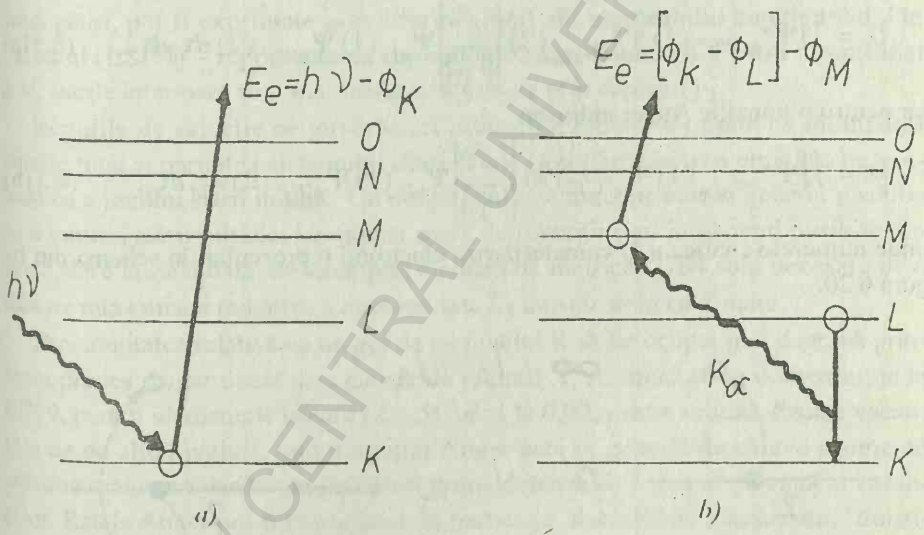


Fig. 6.19

a) Emisia unui electron K prin absorbția unui foton de energie $h\nu$. b) Ilustrare a efectului Auger.

Trebuie remarcat că procesul Auger poate conduce la producerea a două sau mai multe vacanțe pe nivelurile superioare, în acest caz L' și M'. Aceste vacanțe duble determină apariția așa numitelor linii satelit în spectrul caracteristic al radiațiilor X.

Din punct de vedere experimental emisia unui fotoelectron la dezexcitarea atomului a fost pusă în evidență de P.Auger în 1923, utilizând camera cu ceață. Un fascicul de radiații X traversând camera cu ceață producea fotoelectroni; traiectoriile

BUJASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acestor fotoelectroni se măreau dacă se utilizau radiații X de energie mai mare. În plus, față de traiectoriile fotoelectronilor, Auger a observat o mulțime de traiectorii scurte, fiecare dintre aceste tariectorii având aceeași origine ca și traiectoria unui fotoelectron. Lungimea traiectoriilor scurte nu se modifica în raport cu energia radiației X, dar depindea de natura gazului din camera cu ceață. Auger a arătat că aceste traiectorii scurte corespund energiei implicate în tranzițiile radiative K-LL. De asemenea, Auger a pus în evidență traiectorii adiționale produse prin emisia de electroni în cea de-a doua treaptă de dezexcitare radiativă în cascadă a unui atom și care corespund tranzițiilor L-MM sau L-MN (fig. 6.19).

Teoria cuantică a tranzițiilor radiative a fost formulată de G.Wentzel în 1927. Din teoria perturbațiilor, elementul de matrice nerelativistic pentru o tranziție Auger directă este

$$D = \iint \Psi^*_{n''l''j''}(1)\,\Psi^*_{\infty l_A j_A}(2)\left|\frac{e^2}{|r_{12}|}\right|\Psi_{nlj}(1)\,\Psi_{n'l'j'}(2)\,d\tau_1 d\tau_2, \qquad (6.51a)$$

iar pentru o tranziție Auger indirectă

$$D = \iint \Psi^*_{\infty l_A j_A}(1)\,\Psi_{n''l''j''}(2)\left|\frac{e^2}{|r_{12}|}\right|\Psi_{nlj}(1)\,\Psi_{n'l'j'}(2)\,s\tau_1 d\tau_2, \qquad (6.51b)$$

unde numerele cuatice n,l,j caracterizează electronii reprezentați în schema din figura 6.20.

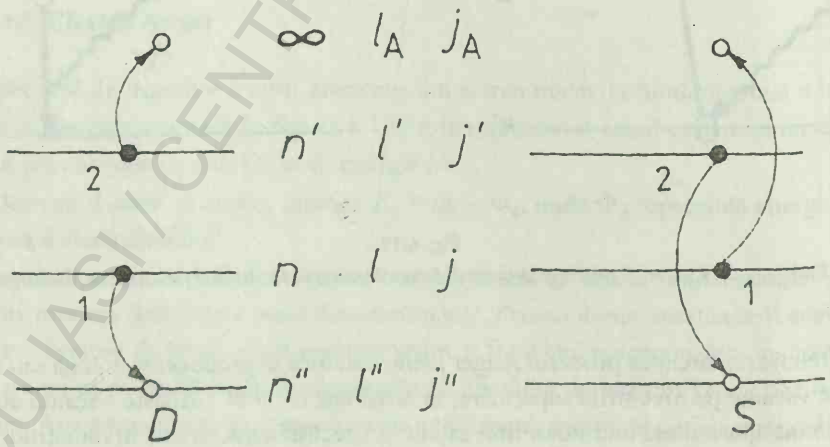


Fig. 6.20

Niveluri energetice implicate în procesele Auger directe (D) și de schimb (S); se dau notațiile pentru numerele cuantice principale ale stărilor electronice implicate în aceste procese.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spectrul energetic continuu, corespunzător electronilor Auger, este desemnat prin *inf*, l_A, j_A. În procesele fizice de schimb indiscernabile, descrise de un element de matrice S, rolul electonilor (n,l,j) și (n',l',j') este interschimbabil. Probabilitatea totală a tranziției radiative în unitatea de timp este

$$w_{fi} = \hbar^2 |D - S|^2 , \tag{6.52}$$

dacă funcția de undă a electronului Auger (emis) este normalizată astfel încât se consideră că în unitatea de timp se emite câte un electron. Elementele matriciale D și S pot fi separate în factori radiali și unghiulari. Evoluția factorilor unghiulari depinde de alegerea adecvată a schemei cuplajului momentului cinetic total. Dacă interacțiunea spin-orbită este neglijabilă, stările inițială și finală, doi electroni sau două găuri, pot fi exprimate prin diferite valori ale momentului cinetic total $\bar{J}$ în sistemul (LSJM) – reprezentarea cuplajului Russel-Saunders. Pentru atomii mai grei, stările interioare sunt mai realisticexprimate prin cuplajul j-j.

Regulile de selecție ce guvernează tranzițiile radiative impun ca momentul cinetic total și paritatea sistemului stării finale (ion plus electron emis) să fie aceleasi ca a ionului stării inițiale. Un număr mare de tranziții sunt în general posibile ca a ionului stării inițiale. Un număr mare de tranziții sunt în general posibile din orice stare inițială dată; de exemplu, elementele matricei 2784 sunt necesare de a descrie rata emisiei radiative a unei vacanțe L_3 într-un atom cu Z mare.

Probabilitatea relativă ca un gol de pe nivelul K să fie ocupat mai degrabă printr-un proces Auger decât prin emisie de radiații X, se situează în domeniul de la 0,999, pentru elementele ușoare ($Z \leq 5$), până la 0,02, pentru uraniu. Pentru vacantele de pe alte niveluri, rata tranziției Auger este în general de câteva ordine de mărime mai mare decât rata radiativă, prima determinând timpul de viață al vacantelor. Ratele Auger pot fi foarte mici. În particular, deosebit de intense sunt "tranzitiile Coster-Kroning" care transferă un gol de pe un subnivel superior pe un nivel mai înalt. Astfel, tranzițiile "super Coster-Kroning", N_1–$N_{4,5}$–$N_{4,5}$ produc un nivel $4s$ de lărgime mai mare ca 60 eV pentru $Z = 50$, care corespunde la o vacanță N_1 cu timp mediu de viață mai mic de 10^{-17} s. Limitele de valabilitate ale teoriei perturbației sunt forțate când sunt calculate mărimile unor astfel de rate de tranziție.

Energia electronului Auger este (fig. 6.20):

$$E_{\infty lA} = E_{n''l''} - E_{nl} - E_{n'l'} . \tag{6.53}$$

$E_{n''l''}$ și E_{nl} sunt valorile absolute ale energiilor de legătură ale atomului neutru, în timp ce $E_{n'l'}$ este energia de legătură a electronului $n'l'$ în prezența unei vacanțe nl.

Energia electronilor din probele solide poate să includă în plus o contribuție datorată relaxării extraatomice (contribuția rețelei), de obicei de ordinul a 10 *eV*.

Măsurători ale spectrului electronilor implicați în tranzițiile de emisie (fig. 6.21), comparate cu rezultatele teoriei proceselor Auger, constituie un domeniu activ de cercetare, cu relevarea teoriei atomice fundamentale și a teoriei stării solide așa cum ar fi fizica suprafeței, chimie și știința materialelor.

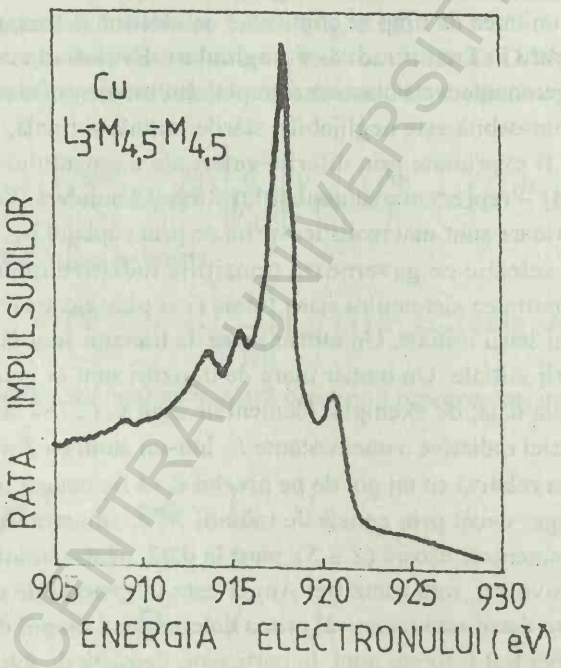


Fig. 6.21

Spectrul energetic al electronilor Auger $L_3 - M_{4,5} - M_{4,5}$ pentru Cu metalic. Picurile finale se datorese despicarii multipletului datorat diferitelor cuplaje ale celor două goluri din starea finală

Spectroscopia Auger s-a dezvoltat impetuos în ultimii ani. Fotoexcitarea selectivă a subpăturilor atomice lângă prag conduce la un spectru Auger care pune în evidență detalii ale proceselor de rearanjare a electronilor, inluzând efecte de corelație care sunt responsabile de ionizarea păturilor interioare. Se obțin astfel informații cu privire la structura și dinamica internă a atomului.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.11 Emisia electronică secundară

6.11.1 *Fenomenul emisiei secundare*

Prin emisie electronică secundară se înțelege, în general, expulzarea electronilor dintr-un solid sub influența bombardamentului cu particule încărcate sau neutre: electroni, ioni, atomi, neutroni etc.

Parametrul caracteristic emisiei secundare este coeficientul de emisie secundară, sigma, care se definește ca raportul dintre fluxul de electroni emiși și fluxul de particule care bombardează solidul emisiv sau din punct de vedere experimental ca raportul dintre curentul fluxului de electroni emiși și curentul fluxului de particule incidente.

În fluxul ce pleacă de la suprafața solidului emisiv intră și particule reflectate elastic (fără pierdere de energie) sau inelastic (cu pierdere de energie), pe lângă electronii eliberați de solidul emisiv.

Într-un caz particular fluxul incident de particule este un flux de electroni. Pentru suprafețele metalelor pure, dependența coeficientului emisiei secundare de energia electronilor primari este de forma prezentată în fig. 6.22. După cum se observă, coeficientul emisiei secundare este o funcție nemonotonă de energia electronilor incidenți, atinge o valoare maximă σ_{max}, pentru ca apoi să sacadă. Pentru energii ale electronilor incidenți mai mari decât 50 *keV*, σ rămâne aproximativ constant.

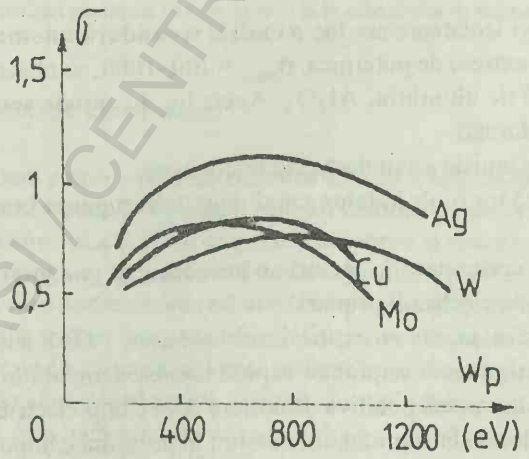


Fig. 6.22

Dependența coeficientului de emisie secundară pentru câteva metale la bombardarea cu un fascicul de electroni.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Coeficientul de emisie secundară este puternic influențat de unghiul făcut de fasciculul incident de particule cu normala la suprafața eșantionului emisiv. Există întotdeauna un unghi pentru care eficiența emisiei secundare este maximă. În tabelul 6.3 se dă valoarea σ_{max} pentru câteva metale în cazul unui flux incident de electroni.

Emisia electronică secundară la semiconductori și izolatori prezintă unele particularități. La semiconductori și izolatori în banda de conducție există un număr relativ mic de electroni liberi, de aceea electronii secundari au condiții mai adecvate de a ajunge la suprafață, pierderile de energie cauzate de interacțiunile cu acești electroni fiind mai mici; în consecință, coeficientul de emisie secundară la semiconductori poate avea valori mai mari decât la multe metale. La Ge și Si, σ_{max} = 1,1-1,2, iar la unii compuși semiconductori σ_{max} poate ajunge la valoarea 10.

Tabelul 6.3 Valorile lui σ_{max} pentru unele metale, la bombardarea cu fascicul de electroni

Metal	σ_{max}	Metal	σ_{max}	Metal	σ_{max}
Be	0,53	Rd	0,90	Ni	1,31
Cs	0,72	Al	1,00	W	1,40
K	0,75	Ta	1,30	Ag	1,50
Ba	0,83	Cu	1,30	Pt	1,80

La straturi subțiri izolatoare are loc o **emisie secundară anomală**. De exemplu, o emisie secundară extrem de puternică, σ_{max} = 100–1000, se observă la Al acoperit cu un strat de oxid de aluminiu, Al_2O_3. Acets tip de emisie secundară prezintă următoarele particularități:

– coeficientul de emisie secundară este foarte mare;

– emisia durează un timp îndelungat și după întreruperea bombardamentului electronic;

– valoarea lui σ crește dacă în incintă se introduce un gaz inert (Ar, Ne, Xe, Kr etc.) ce este ionizat de electronii primari.

Valorile mari ale lui sigma se explică astfel (Malter, 1936): datorită bombardamentului cu electroni primari, suprafața expusă bombardamentului se încarcă pozitiv (fig. 6.23); această sarcină pozitivă dă naștere unui câmp electric intens în interiorul dielectricului, deci și la suprafața metalului; în prezența câmpului electric creat are loc o puternică emisie electronică, din metal, prin efect tunel.

Inerția emisiei anomale se explică prin faptul că stratul izolator (Al_2O_3) păstrează timp îndelungat sarcina creată prin bombardament electronic. Creșterea lui σ în

prezența unui gaz inert în incintă se datorește interacțiunii ionilor gazului cu suprafața emisivă. În urma impactului ionului accelerat cu suprafața are loc o încălzire locală, ceea ce poate duce la o emisie termoelectronică locală pe lângă emisia secundară propriu-zisă.

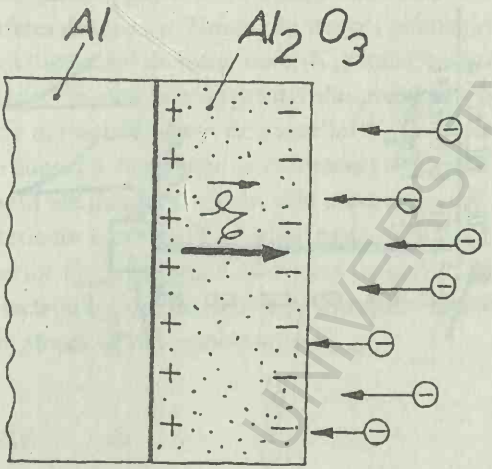


Fig. 6.23
Emisia secundară anomală printr-un strat subțire de Al_2O_3 datorată apariției câmpului electric în strat la bombardarea cu electroni

6.11.2 *Tubul catodic cu memorie*

Emisia secundară a unor substanțe bombardate cu fascicule de electroni (Austin și Clarke, 1902) stă la baza funcționării tubului catodic cu memorie. Tuburile catodice cu memorie sunt dispozitive ce permit stocarea și reproducerea ulterioară a unor semnale de imagine. Memorarea (stocarea) se face prin conversia semnalului recepționat într-o distribuție de sarcină electrică pe suprafața de stocare (ținta). Citirea (afișare, vizualizare) se face convertind distribuția de sarcină electrică în imagine optică. Tubul catodic cu memorie este utilizat în osciloscoapele cu memorie, care pot stoca și afișa semnale electrice variabile în regim binar.

În figura 6.24 este dată schema de principiu a unui tub catodic cu memorie. În cele mai multe cazuri, tubul catodic cu memorie are două tunuri electronice: tunul electronic K_1 furnizează un fascicul de electroni a cărui secțiune maximă acoperă suprafața de stocare și se numește fascicul de întreținere; tunul electronic K_2 furnizează un fascicul de înscriere, de energie înaltă, a cărui direcție este controlată de

un sistem de deflexie analog celui dintr-un tub catodic obișnuit. Suprafața de stocare este o grilă metalică foarte fină peste care este depus un strat subțire de dielectric al cărui coeficient maxim de emisie secundară este mare. Prin acest procedeu se obțin o serie de celule izolate, celulele de memorie.

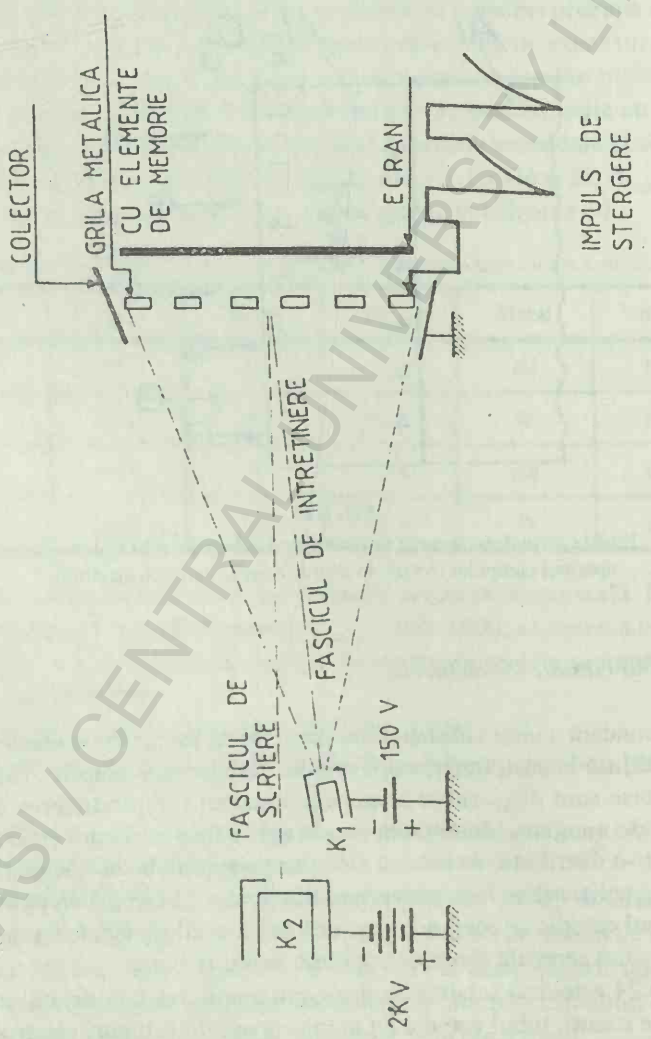


Fig. 6.24
Schema de principiu a unui tub catodic cu memorie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înainte de scriere, elementele de memorie se găsesc într-o stare de potențial minimă, V_{min}. Când fasciculul de electroni cade pe celule se produce înscrierea, acestea trecând într-o stare de potențial superior, V_{max}. La afișare (vizualizare) funcționează numai tunul electronic ce furnizează fasciculul de întreținere (K_1), luminozitatea ecranului într-un anumit punct fiind determinată de potențialul punctului corespunzător al suprafeței de stocare. Timpul de stocare al imaginii este mai mare dacă tunul cefurnizează fasciculul de întreținere (K_1) funcționează în impulsuri. Ștergerea imaginii "înscrise" în memoria dispozitivului presupune aducerea tuturor elementelor de memorie din nou în starea de potențial V_{min}. Aceasta se relizează aplicând grilei metalice suport a suprafeței de memorie (electrodul de ștergere) o serie de impulsuri. În timpul alternanței pozitive, prin efect capacitiv, energia electronilor din fasciculul de întreținere crește mult aducând toate elementele de memorie în starea de potențial superior V_{max}. În timpul alternanței negative, datorită aceluiași efect capacitiv, energia electronilor din fasciculul de întreținere scade mult și elementele de memorie ajung în starea de potențial minim V_{min}.

BIBLIOGRAFIE

1. ALEXANDRU, H.V., *Știința și tehnologia materialelor*, Universitatea București, 1990
2. BEDFORD, G., BOOK, D., "Reviews Beam-Equilibrium Models", Adv. Plasma Phys., 4(1971) 125
3. BEHRISCH, R., ed., *Sputtering by Particle Bombardment, I and II. Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Vol.47-1981, Vol.52-1983
4. BREWER, G.R., BALLANTYNE, J.P., *Electron Beam Technology in Microelectronic Fabrication*, Academic Press, New York, 1980
5. BURHOP, E.H.S., ASAAD, W.N., "A Monographiy of the Auger Effect", Adv. At. Mol. Phys., 8(1972)164
6. CARDONAM, M., *Light Scattering in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1975
7. CELOTTA, J., PIERCE, D.T., "Secondary Electron Ejection Phenomena", Science, 234(1986) 333
8. CHANG, T.H.P. et al., "Nanostructure Technology", IBM J.Res.Develop., 32(1988)462
9. CRASEMANN, B., *Atomic Inner-Shell Processes*, 2 vols., Academic Press, New York, 1975
10. DOLOCAN, V., *Fizica electronică a stării solide*, Edit. Academiei, București, 1984
11. DYKE, W.P., "Advances in Field Emission", Scientific American, 210(1964)108
12. FLEISCHMANN, H., "Surveys Applications of Electron Beams", Phys. Today, 28(1975)34
13. GADZUK, J.W., PLUMMER, E.W., "Field Emission Energy Distribution", Rev. Mod. Phys., 45(1973)487

14. GHERBANOVSKI, N.N., STOICAN, O.S., *Electronica fizică și aplicații*, Edit. Academiei Române, București, 1994

15. GOMER, R., *Field Emission and Field Ionization*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1961

16. GOOD, R.H., MÜLLER, E.W., "Field Emission", in *Handbuch der Physik*, Vol.21 (Springer-Verlag, Berlin, 1956) p. 1976

17. HEILAND, W., TAGLAUER, E., "Heavy Particle Impact and Reflexion Phenomen", in *Applied Atomic Collision Physics, Vol.4, Condensed Matter*, editor S. Datz (Academic Press, New York, 1983) Chap.4

18. HREN, J.J., RANGANATHAN, S., eds., *Field Ion Microscopy*, Plenum Press, New York, 1968;

19. HÜFNER, S., *Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1994

20. JENKINS, R., *An Introduction to X-Ray Spectrometry* (Heyden, London, New York, Rheine, 1976) Chap.1 and 5

21. KELLOGG, G.L., "Pulsed-Laser Atom-Probe Mass Spectroscopy", J. Phys., E 20(1987)125

22. LICEA, I., *Fizica metalelor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986

23. MARRUS, R., *Atomic Physics of Highly Ionised Atoms*, Plenum Press, New York, 1989

24. MARTINELLI, U., FISHER, D.G., "A Review on the Secondary Electron Emission", Proc. IEEE, 62(1974)1339

25. MELEKA, A.H., *Electron Beam Welding*, McGraw-Hill, London, 1971

26. MILLER, M.K., "Ultrahigh-Resolution Chemical Analysis with the Atom-Probe", Int. Mater. Rev., 32(1987)221

27. MÜLLER, E.W., TSONG, T.T., *Field Ion Microscopy. Principles and Applications*, Elsevier, New York, 1969

28. MÜLLER, E.W., TSONG, T.T., "Field Ion Microscopy, Field Ionization and Field Evaporation", in *Progress in Surface Science*, Vol.1, editor S. Davison (Pergamon Press, New York, 1973) Part 4

29. NATION, J., "Ion – and Electron – Beam Generation and Technology", Particle Accelerators, 8(1979)51

30. NICOLAESCU I.I., ANDRONIC, I.I., *Fizica corpului solid*, Partea a IV-a, Chișinău, 1993

31. OEPEN, P., KIRSCHNER, J., "A Low-Voltage Field-Emission Column with a Schottky Emitter", Phys. Rev. Lett., 62(1989)819

32. PANITZ, J.A., "Field Ion Microscopy – A Review of Basic Principles and Selected Applications", J. Phys., E15(1982)1281

33. PLOAIE, P.G., PETRE, Z., *Introducere în microscopia electronică cu aplicații în biologia celulară și moleculară*, Edit. Academiei, București, 1979

34. POPA, GH., *Fizica plasmei*, Universitatea "Al. I. Cuza", Iași, 1985

35. REIMER, L., *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1984

36. SANDU, D.D., *Electronica fizică și aplicată*, Partea I, Edit. Universității "Al. I. Cuza" Iași, 1994

37. SCHÄFER, J., SCHOPPE, R., HÖLTZ, J., FEDER, R., "Secondary Electron Emission and its Applications", Surf. Science, 107(1981)290

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

38. SCHOU, J., "Field Electron Microscopy Investigations of Semiconductors and Insulators", *Scanning Microscopy*, 2(1988)607

39. SEPTIER, A., ed., *Focusing of Charged Particles*, 2 vols., Academic Press, New York, 1967

40. SINGUREL, GH., *Fizica laserilor*, Edit. Universitatii "Al.I. Cuza" Iasi, 1995

41. SMITH, G.D.W., "Field Ion Microscopy and Atom-Probe Microanalysis" in *Metals Handbook*, editor R. Whan (American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986, p.583)

42. SOBELMAN, I.I., *X-Ray Plasma Spectroscopy and the Properties of Multiply-Charged Ions*, Nova Science Publishers, New York, 1988

43. SPÎNULESCU, I., *Celule solare*, Edit. Stiintifica si Enciclopedica, Bucuresti, 1982

44. SWANSON, L.K., BELL, A.E., "Recent Advances in Field Electron Microscopy of Metals", Adv. Electr. Phys., 32(1973)193

45. SWANSON, L.W., MARTIN, N.A., "Field Electron Cathode Stability Studies: Zirconium / Tungsten Thermal Field Cathode", J. Appl. Phys., 46(1975)2029

46. THOMAS, E.W., "Heavy Particle Inelastic Impact and Excitation Phenomena", in *Applied Atomic CollisionPhysics, Vol.4, Condensed Matter*, editor S. Datz (Academic Press, New York, 1983) Chap.5

47. THOMSON, M.G.R. et al., "The EBES4 Electron-Beam Column", J. Vac. Sci. Technol., B5 (1987)53

48. TOMA, M., POPA, GH., *Aplicatii ale fizicii plasmei*, Edit. Tehnica, Bucuresti, 1982

49. TSONG, T.T., "Studies of Surfaces at Atomic Resolution: Atom-Probe and Field Ion Microscopy", Surf. Sci. Rep., 8(1988)127

50. VASILIU, F., BOJIN, D., *Microscopie electronică*, Edit. Stiintifica si Enciclopedica, Bucuresti, 1985

51. WANG, C.T., *Introduction to Semiconductor Technology*, Wiley, New York, 1990

52. WATTS, R.K., *Submicron Integrated Circuits*, Wiley, New York, 1989

53. WELLS, O.C., BOYD, A., LIFCHIN, E., REZANOWICH, A., *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, London, 1974

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PROPRIETĂȚI ELECTRONICE ALE SUPRAFEȚELOR

CAPITOLUL 7

7.1 Introducere

Din punct de vedere istoric, printre primele dispozitive semiconductoare au fost cele cu contact punctiform între un metal și un semiconductor, precum și cele cu structuri de volum. Pentru început, fenomenele de la suprafață nu au fost luate în considerare decât colateral, cu excepția celor legate de pasivare. Miniaturizarea a impus reducerea dimensiunilor caracteristice ale dispozitivelor cu corp solid, cum ar fi: adâncimea joncțiunii, mărimea suprafeței de contact, dimensiunile traseelor metalice etc. În aceste condiții, straturile dielectrice încetează să joace exclusiv un rol pasivant și protector, devenind elemente active cu rol important.

Fenomenele care stau la baza funcționării dispozitivelor utilizând structuri, de exemplu, metal-oxid-semiconductor (MOS) se desfășoară tocmai în zona de suprafață. Regiunea de contact, de grosime extrem de redusă (10-20 Å), dintre două eșantioane solide o numim interfață. Prin urmare, analiza și proiectarea dispozitivelor cu materiale semiconductoare nu poate fi limitată doar la fenomenele de volum. Structurile de suprafață nu pot fi neglijate în raport cu dispozitivul propriu-zis care, în anumite situații devin componente principale ale acestuia.

Existența suprafeței libere a unui semiconductor, precum și tranziția metal-semiconductor presupune restructurări de rețea, modificări de stoichiometrie și interacțiuni între speciile prezente, având drept consecință modificarea structurii de stări energetice și a funcției de lucru electronice la suprafață față de volum.

7.2 Funcția de lucru electronică de suprafață

7.2.1 *Definirea funcției de lucru de suprafață*

Funcția de lucru electronică Φ_e se definește de obicei pentru metale și semiconductori la 0 K (fig. 7.1), ca fiind diferența dintre energia nivelului Fermi, E_F și ener-

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

gia nivelului de vid, adică nivelul corespunzător suprafeței libere a metalului sau semiconductorului.

Dacă se cunoaște funcția de lucru de suprafață a unui solid de referință se poate determina funcția de lucru de suprafață a unui alt solid din diferența de potențial de contact. Pentru metale, pragul fotoelectric este egal cu funcția de lucru electronică ϕ_e. În general, acest lucru nu este adevărat pentru semiconductori. Pentru semiconductori, pragul fotoelectric se definește ca fiind egal cu diferența dintre energiile corespunzătoare nivelului de vid și marginii superioare a benzii de valență (E_v) în zona de benzi plate și se mai numește potențial de ionizare, ϕ_i.

Pentru un metal la 0 K se poate scrie:

$$\phi_e = V(\infty) + (E_{N-1} - E_N) = -V(\infty) - \mu\,, \tag{7.1}$$

unde $V(\infty)$ este energia potențială electrostatică totală corespunzătoare suprafeței libere, E_N și E_{N-1} desemnează starea energiilor cinetică fundamentală a metalului cu N și respectiv, cu $(N-1)$ electroni, iar μ este potențialul chimic.

Starea energetică fundamentală (corespunzătoare volumului metalului), E_v, a gazului electronilor confinați, în interacțiune, poate fi scrisă ca o funcție de densitatea numărului de electroni $n(\vec{r})$ [P. Hohenberg și W. Kohn]. $E_v(n)$ admite o valoare minimă în raport cu $n(\vec{r})$ dacă funcția de densitate aleasă conservă numărul total de electroni. Atunci $n(\vec{r})$ poate fi determinat din relația:

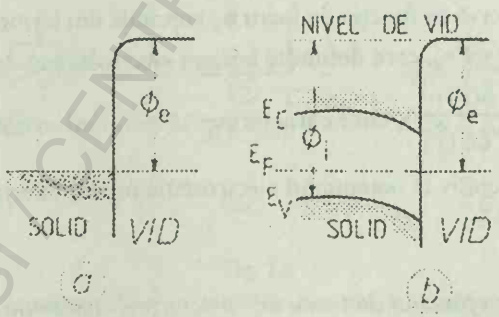


Fig. 7.1

Funcția de lucru electronică ϕ_e pentru suprafața unui metal (a) și a unui semiconductor (b)

$$\frac{\delta}{\delta n}\{\,|E_v(n)\,| - \mu N\} = 0\,, \tag{7.2}$$

unde $N = \int n(\vec{r})d\vec{r}$. Pentru E_v putem scrie:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E_v[n] = -\int V^{ex}(\vec{r})\, n(\vec{r})\, d(\vec{r}) + \frac{1}{2}\iint \frac{n(\vec{r})\, n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} \cdot d\vec{r}' + G[n], \quad (7.3)$$

unde $V^{ex}(\vec{r})$ reprezintă potențialul electrostatic exterior, corespunzător miezurilor ionice de pe o suprafață curată, iar $G[n]$ reprezintă suma energiilor cinetică, de schimb și de corelație a sistemului electronic; cel de-al doilea termen al relației (7.3) caracterizează energia de interacțiune electrostatică electron-electron. Cu formula (7.3) pentru $E_v[n]$, relația (7.2) devine:

$$-V(\vec{r}) + \frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu, \quad (7.4)$$

unde potențialul electrostatic $V(\vec{r})$ este dat de ecuația lui Poisson:

$$V(\vec{r}) = V^{ex}(\vec{r}) - \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}. \quad (7.5)$$

Considerând (7.4) mediată în volum și introducând în (7.1) se obține:

$$\phi_e = -[V(\infty) - \langle V \rangle] - \langle \frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})} \rangle. \quad (7.6)$$

Din (7.6) se observă că funcția de lucru ϕ_e cuprinde doi termeni: (1) termenul de suprafață, $-[V(\infty) - \langle V \rangle]$, care definește bariera electrostatică de suprafață; (2) termenul de volum, $\langle \frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})} \rangle$, care caracterizează volumul cristalului și reprezintă potențialul chimic relativ la potențialul electrostatic mediu interior.

7.2.2 *Dependența funcției de lucru de structura și reactivitatea suprafeței*

Datorită termenului de suprafață, funcția de lucru electronică dpinde de tipul și orientarea planelor cristaline expuse la suprafață, precum și de prezența (absența) și natura impurităților la suprafață (molecule sau atomi adsorbiți).

În tabelul 7.1 se indică funcția de lucru corespunzătoare diferitelor plane cristalografice pentru W și Ag.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 7.1 Funcția de lucru corespunzătoare diferitelor plane cristaline pentru W și Ag (S. Davison)

Metalul	Planul cristalin (hkl)	ϕ_e (eV)
W	(111)	4,38
	(001)	4,56
	(011)	5,26
	(116)	4,29
Ag	(111)	4,75
	(100)	4,81

Rezultatele experimentelor indică faptul că valoarea funcției de lucru depinde de densitatea de împachetare a diferitelor plane cristalice. Cu cât este mai mare numărul vecinilor cei mai apropiați și cu cât este mai mică distanța până la ei, cu atât este mai mare funcția de lucru. Pentru suprafețele metalelor policristaline, valoarea funcției de lucru determinată experimental trebuie să fie o medie a funcțiilor de lucru corespunzătoare tuturor planelor cristaline prezente la suprafață. Se poate scrie: $\bar{\phi}_e = \sum_n C_n \phi_n$, unde C_n este fracțiunea din suprafața metalului care este ocupată de planul cristalin n.

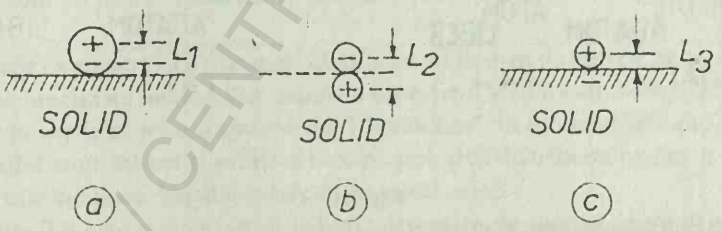


Fig. 7.2

Cele trei cazuri limită ale interacțiunilor electronice în procesul de adsorbție: a) adsorbție fizică (forțe Van der Waals); b) adsorbție chimică slabă (forțe homopolare); c) adsorbție chimică puternică (forțe heteropolare).

Mărimea funcției de lucru de suprafață este puternic influențată de prezența atomilor sau moleculelor adsorbite pe suprafață, adică de reactivitatea suprafeței. În procesul de adsorbție a unui atom pe suprafața unui metal distingem trei cazuri limită ale interacțiunilor electronice posibile (fig. 7.2). Primul caz este caracteristic

unui adatom cu păturile electronice complete, cazul unui atom de gaz nobil (fig. 7.2a). Nu există schimb de electroni între suprafața cristalului și atomul de gaz nobil, dar poate să apară o polarizare mică a atomului dacă afinitatea electronică a suprafeței este suficient de mare (cazul adsorbției fizice). În cel de-al doilea caz, forțele de schimb pot provoca o legătură slabă de chemisorbție, de tip covalent, între adsorbant și adsorbit, cum este cazul H_2 pe Ni, ceea ce are drept efect modificarea funcției de lucru.

În al treilea caz se disting două posibilități. Dacă funcția de lucru a suprafeței este mai mică decât energia de ionizare (E_i) a adatomului, atunci un electron de valență al adatomului este transferat pe suprafață. Ca urmare, stratul de lângă suprafață se încarcă pozitiv (fig. 7.2b) și corespunzător funcția de lucru se micșorează (fig. 7.3a).

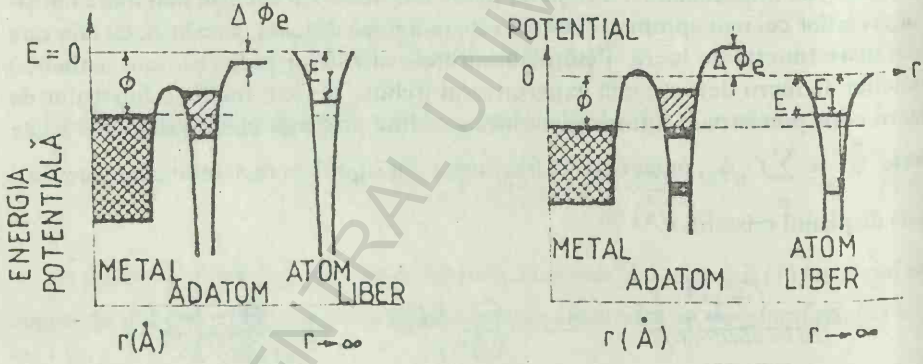


Fig. 7.3

Diagrama de potențial pentru: a) adsorbția unui adatom electropozitiv (de exemplu Cs pe W); b) adsorbția unui adatom electronegativ (de exemplu, O_2 pe W).

O altă posibilitate este aceea în care funcția de lucru de suprafață este mai mare decât energia de ionizare (E_i) a adatomului și atunci un electron este transferat de pe suprafață la adatom și stratul de lângă suprafață se încarcă negativ (fig. 7.2c), ceea ce duce la o creștere a funcției de lucru (fig. 7.3b). În realitate pot exista și cazuri intermediare celor trei cazuri limită prezentate. De exemplu, adsorbția fizică poate fi dată nu numai de polarizarea adatomului ci și de saturarea parțială a stărilor electronice ale sistemului adatom-solid. Stratul dipolar rezultat reduce funcția de lucru

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cu o cantitate proporțională cu $\left[\phi_e(E_i) - \frac{\lambda}{\phi_e}\right]$, unde E_i este potențialul de ionizare, iar λ este afinitatea electronică a substanței adsorbite. Conform electrostaticii clasice, referitor la saltul potențialului în stratul dublu electric, funcția de lucru ϕ_e a unei suprafețe metalice crește (descrește) cu cantitatea $4\pi e\sigma_1\mu_0\theta$ dacă stratul superficial al adatomilor este încărcat negativ (pozitiv), adică:

$$\Delta\phi_e = \pm 4\pi e \cdot \sigma_1\mu_0\theta\,, \tag{7.7}$$

unde σ_1 este numărul atomilor pe unitatea de suprafață, θ este gradul de acoperire al suprafeței cu adatomi, iar μ_0 este potențialul de depolarizare al adatomilor pe suprafață. În tabelul 7.2 este indicată modificarea funcției de lucru a W în funcție de gradul de acoperire cu Cs.

Tabelul 7.2 Modificarea funcției de lucru a W în funcție de gradul de adsorbție a Cs

θ	Gradul de adsorbție, $\Delta\phi_e$ (eV), calculat	Gradul de adsorbție, $\Delta\phi_e$ (eV), experimental
0,167	1,28	1,31
0,273	1,82	1,82
0,345	2,22	2,22
0,392	2,44	2,41

7.2.3 *Modelul jelium pentru calculul funcției de lucru de suprafață*

Deoarece expresia (7.6) pentru ϕ_e conține și un termen de volum, se poate obține cu precizie funcția de lucru policristalină a suprafeței unui metal, considerând starea de volum în modelul jelium sau modelul "gelatinei". În modelul jelium ionii pozitivi din solid sunt înlocuiți printr-o sarcină pozitivă distribuită uniform și a cărei densitate este egală cu densitatea sarcinilor electronice.

În figura 7.4 este prezentată distributia densității de sarcină în modelul jelium. Bariera electrostatică în acest model este de forma:

$$-(V(\infty) - \langle V\rangle) = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} x\,|n(x) - n_{\pm}(x)|\,dx\,, \tag{7.8}$$

unde $n_{\pm}$ este densitatea de sarcină pozitivă definită (fig. 7.4) astfel:

$$n_{\pm}(x) = \begin{cases} n_{\pm}\,, & x \le 0 \\ 0\,, & x > 0 \end{cases}, \tag{7.9}$$

iar n este densitatea de sarcină electronică.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

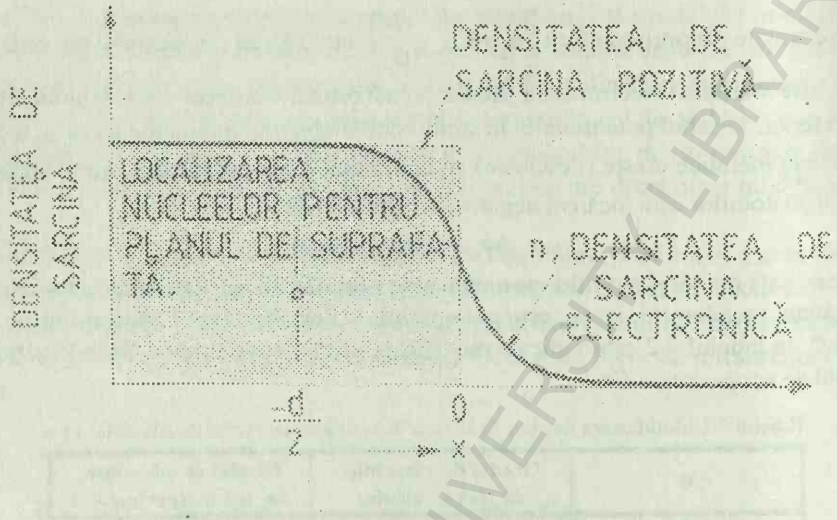


Fig. 7.4

Distribuția densității de sarcină în modelul jelium; d este distanța dintre planele paralele la suprafață

Pentru a calcula înălțimea barierei electrostatice (7.8) este necesar să calculăm, printr-o metodă variațională, funcția de distribuție a densității electronice $n(x)$. Într-un caz simplificat densitatea numărului de electroni aparține următoarei familii de funcții:

$$n_+(x) = \begin{cases} n_+ - \frac{1}{2} n_+ e^{\beta x}, & x < 0 \\ \frac{1}{2} n_+ e^{-\beta x}, & x \geq 0 \end{cases} . \qquad (7.10)$$

unde β este un parametru al familiei de funcții, iar n_+ este densitatea electronică de volum (fig. 7.4). Pentru foarte multe metale $0{,}40 \leq \beta \leq 0{,}43$ Å și reprezintă tocmai inversul lungimii de ecranare. Din (7.10) se observă că la suprafață atenuarea densității gazului electronic este rapidă și completă.

Deoarece

$$G[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}} d\vec{r} - \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n^{\frac{4}{3}} d\vec{r} - 0{,}056 \int \frac{n^{\frac{4}{3}}}{0{,}079 + n^{\frac{1}{3}}} d\vec{r} + \frac{1}{72} \int \frac{(\nabla n)^2}{n} d\vec{r} , \qquad (7.11)$$

atunci, ținând cont de (7.9), contribuția de volum la ϕ_e este:

BCU IAȘI - CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$\left\langle \frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\rangle = \left(\frac{1}{2}\right)(3\pi^2)^{2/3} n_+^{2/3} - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n_+^{1/3} - \frac{0{,}056 n_+^{2/3} + 0{,}0059 n_+^{1/3}}{(0{,}079 + n_+^{1/3})^2}. \quad (7.12)$$

În figura 7.5 se dă funcția de lucru electronică pentru unele metale, calculată și experimentală.

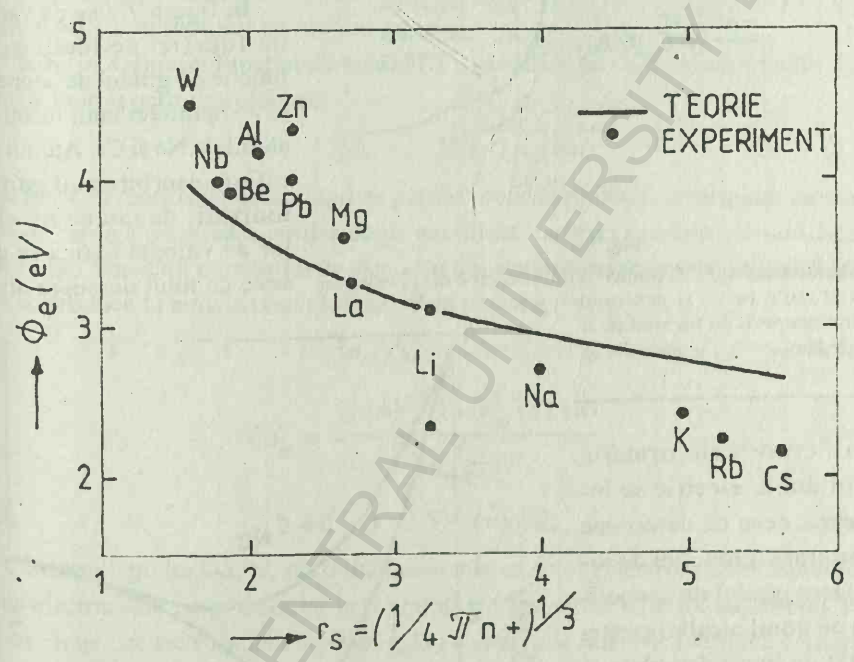


Fig. 7.5
Funcția de lucru, teoretică și experimentală, pentru unele probe metalice policristaline [J.R. Smith]

Am arătat că particulele adsorbite (atomi sau molecule) pe suprafața solidelor pot afecta valoarea ϕ_e prin termenul de barieră electrostatică, $-[V(\infty) - \langle V \rangle]$. De exemplu, un monostrat de hidrogen pe W(100) duce la o creștere a funcției de lucru cu aproximativ 0,9 eV, iar adsorbția unei fracții monostrat a unui metal alcalin, cum ar fi Cs, poate micșora ϕ_e a unui metal tranzițional refractar cu mai mult de 4 eV. În cadrul modelului jelium al solidelor, stratul de metal alcalin adsorbit poate fi asociat cu o "crustă" de jelium la suprafața solidului (fig. 7.6). Grosimea d a "crustei" metalului adsorbit se poate considera ca fiind egală cu distanța minimă de împachetarea

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

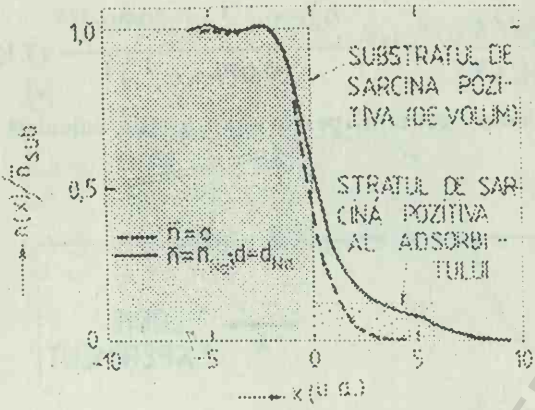


Fig. 7.6

Distribuția densității electronice selfconsistente $n(x)$ pentru un substrat curat ($n=0$) și pentru un substrat acoperit cu un strat de atomi de Na ($n=n_{Na}$) în modelul jelium.

lului Fermi. Prin urmare, stratul dublu electric se îngustează, ceea ce determină o micșorare a funcției de lucru. Dacă gradul de acoperire cu adatomi alcalini crește, funcția de lucru descrește și nivelul de valență extins cade probabil mai jos ca E_F. Aceasta înseamnă că sarcina netă pozitivă a fiecărui adatom alcalin se micșorează și atunci contribuția per particulă la stratul dublu se micșorează. Aceasta poate duce la saturare și deci funcția de lucru trece printr-un minim (fig. 7.7).

planelor reticulare ale metalului adsorbit în stare masivă și, prin urmare, $\bar{n}d = N$, unde N este numărul de atomi alcalini adsorbiți pe unitatea de suprafață.

În figura 7.7 se dă variația funcției de lucru ϕ_e în funcție de gradul de acoperire a suprafeței unui metal cu atomi de Na și Cs. Atomii alcalini adsorbiți sunt parțial ionizați, deoarece nivelul lor de valență extins se găsește cu mult deasupra nive-

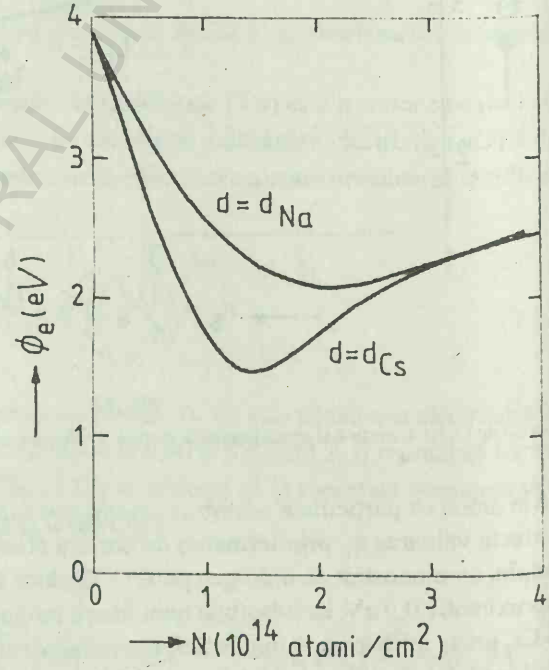


Fig. 7.7 Funcția de lucru electronica a unui metal în funcție de gradul de acoperire cu atomi de Na și Cs.

7.2.4 *Modelul rețelei de ioni pentru calculul funcției de lucru de suprafață*

N.D. Lang și W. Kohn iau în considerare pentru prima dată influența cristalinității asupra funcției de lucru. Aranjamentul ionilor în regiunea de suprafață este rezultatul relaxării ionilor din așa-zisele poziții de volum în noile poziții de echilibru la suprafață. Lang și Kohn introduc influența discretă a miezurilor ionice asupra ϕ_e folosind teoria perturbațiilor de ordinul întâi.

Conform definiției funcției de lucru (7.1), modificarea de prim ordin a lui ϕ_e, în limitele teoriei perturbațiilor este:

$$\delta\phi_e = \int \delta V^{ex}(\vec{r})\, n_\sigma(x) d\vec{r}\,, \tag{7.13}$$

unde $\delta V^{ex}(\vec{r})$ reprezintă potențialul de perturbare al suprafeței, determinat de densitatea de sarcină pozitivă a ionilor de pe suprafață, iar $n_\sigma(x)$ semnifică modificarea distribuției densității numărului de electroni din starea fundamentală neperturbată, și care se produce la emisia unui electron. Prin urmare,

$$\int n_\sigma(x) d\vec{r} = -1 \tag{7.14}$$

și

$$\delta\phi_e = -\frac{\int (\delta V^{ex}(x)\, n_\sigma(x))\, dx}{\int n_\sigma(x)\, dx}\,, \tag{7.15}$$

unde

$$\delta V^{ex}(x) = \int \delta V^{ex}(\vec{r}) dydz\,. \tag{7.16}$$

Conform legii lui Gauss, stării fundamentale cu (N–1) electroni îi corespunde un câmp electric slab perpendicular la suprafață într-un punct exterior suprafeței. Pentru un câmp electric suficient de slab, $n_\sigma(x)$ va depinde liniar de mărimea câmpului. Deoarece, conform relației (7.15) $\delta\phi_e$ este omogen în $n_\sigma(x)$, $n_\sigma(x)$ poate fi considerat ca densitatea de sarcină de suprafață liniar indusă de către un câmp electric slab, arbitrar, perpendicular pe suprafață. În figura 7.8 se dă distribuția densității de sarcină de ecranare a suprafeței pentru un câmp slab aplicat, pentru Al ($r_s \approx 2$), utilizînd sistemul de coordonate definit în figura 7.4. Prin x_0 s-a notat poziția centrului de masă a sarcinii de ecranare,

$$x_0 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x n_\sigma(x)\, dx}{\int_{-\infty}^{\infty} n_\sigma(x)\, dx}\,, \tag{7.17}$$

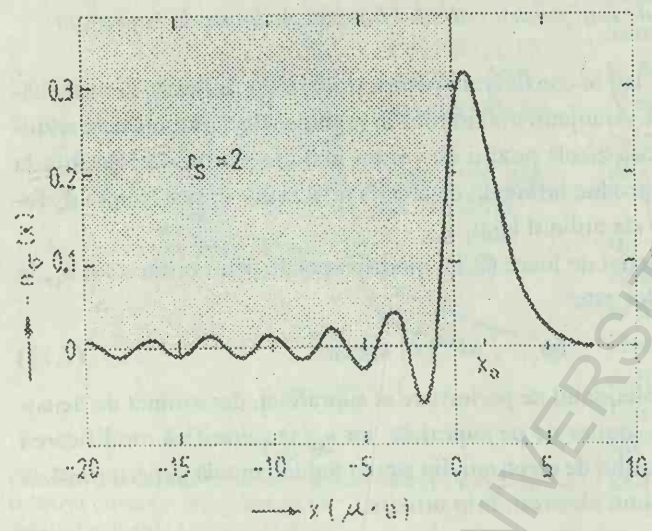


Fig. 7.8
Distribuția densității de sarcină de ecranare a suprafeței Al, pentru un câmp slab aplicat ($r_s \sim 2$)

iar $x = 0$ semnifică localizarea suprafeței. În majoritatea cazurilor, planul imagine este localizat în x_0. Cunoașterea poziției planului imagine este de o deosebită importanță în studiul emisiei electronice de câmp sau a chemisorbției.

În figura 7.9 se indică valorile funcției de lucru pentru o serie de metale policristaline, calculate în modelul jelium, comparativ cu valorile determinate experimental. Se observă o îmbunătățire a modelului jelium prin luarea în considerație a influenței cristalinității (modelul rețea de ioni). Valorile ϕ_e în modelul rețelei ionice au fost calculate pentru fețele (110), (100) și (111) ale metalelor cubice și pentru fața (0001) a metalelor hexagonal compacte (Zn și Mg).

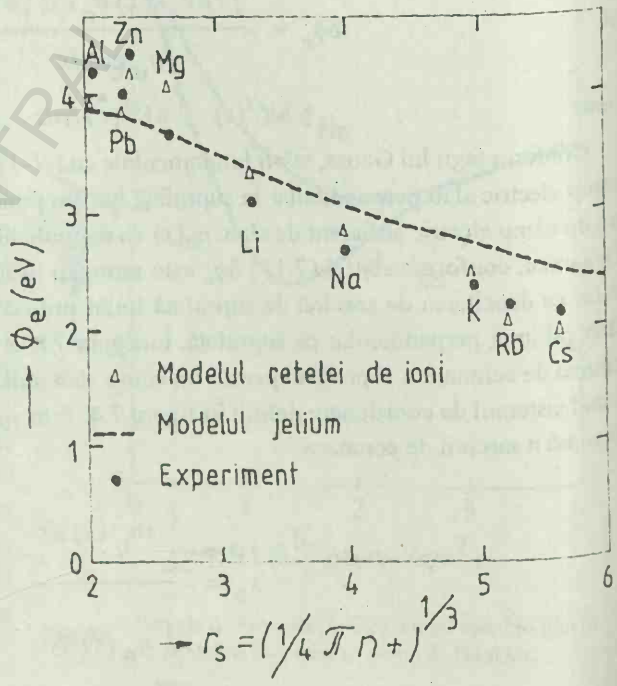


Fig. 7.9
Valorile funcțiilor de lucru pentru o serie de metale policristaline calculate în modelul rețelei de ioni și în modelul jelium, comparativ cu valorile experimentale.

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY CENTRAL

7.3 Rolul suprafeței în emisia electronică de câmp

Emisia de câmp a fost interpretată de Fowler și Nordheim ca un fenomen de tunelare cuantomecanică (Cap. 6). În figura 7.10a se reprezintă bariera de potențial la suprafața curată a unui metal în lipsa și în prezența unui câmp electric extern. În figura 7.10b se dă distribuția tipică a energiei pentru electronii care tunelează elastic din metal (jos) și pentru electronii care au fost fotoexcitați prin iradiere cu energia $\hbar\omega$ (sus). Distribuția de energie este extrem de sensibilă la proprietățile electronice ale suprafeței. Deoarece toți electronii care tunelează trebuie să aibă originea la suprafață, distribuția energiei în emisia de câmp va fi o măsură a funcției de densitate a stărilor de suprafață.

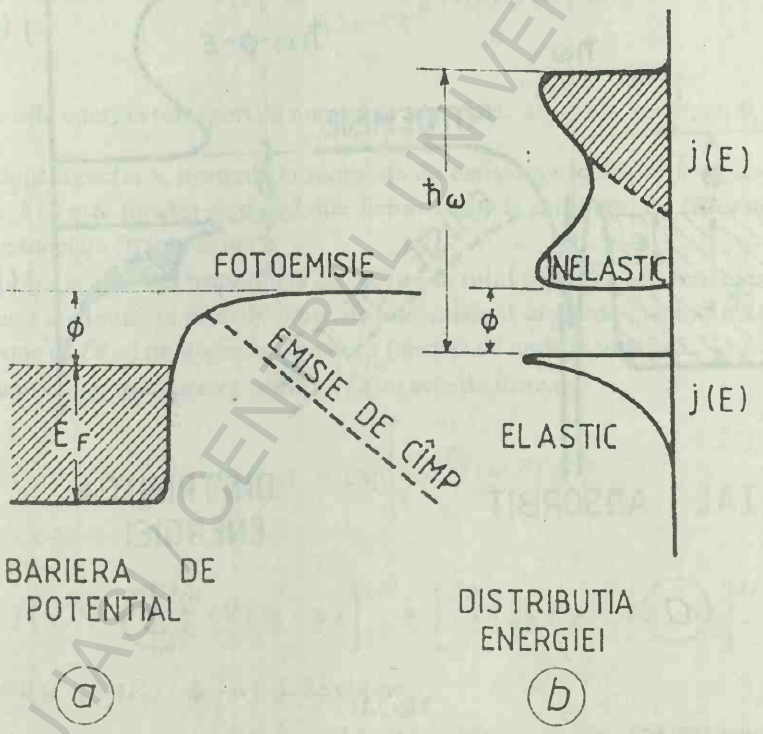


Fig. 7.10

a) Potențialul de suprafață al electronilor liberi dintr-un metal în absența și în prezența unui câmp electric extern; b) Distribuția energiei electronilor ce tunelează elastic din metal în prezența câmpului electric și a electronilor fotoexcitați cu energia $\hbar\omega$

În figura 7.11a se reprezintă potențialul de suprafață la un metal în prezența unui atom adsorbit, când nu este sau este aplicat un câmp electric extern.

În figura 7.11b se reprezintă distribuția energiei totale pentru emisia de câmp (jos) și pentru fotoemisie (sus). Porțiunile hașurate ale distribuției de energie semnifică creșterea curentului datorită electronilor emiși de lângă "nivelul virtual" al adsorbitului, semnificat prin energia ε sub nivelul Fermi (fig. 7.11b). Curba clopot hașurată din figura 7.11a reprezintă densitatea locală pentru atomul adsorbit și este

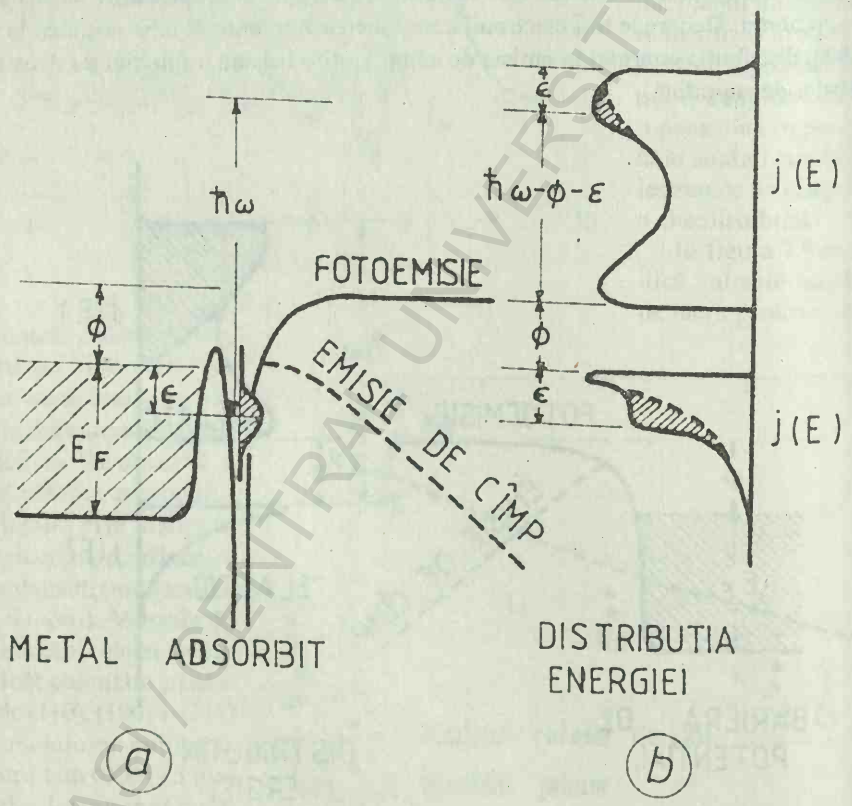


Fig. 7.11

a) Potențialul de suprafață în prezența unui atom adsorbit, când nu este sau este aplicat un câmp electric extern; b) Distribuția energiei electronilor emiși în câmp (jos) și a electronilor fotoemiși (sus).

centrată pe nivelul virtual ε sub nivelul Fermi. Nivelul adsorbitului este îngust în atomul izolat dar este mai larg pentru atomul de pe suprafață, datorită interacțiunii

cu substratul metalic. Aceasta înseamnă că timpul de viață al unui electron pe adatom nu este infinit de mare. S-a arătat că tunelarea printr-un adsorbit este echivalentă cu o tunelare rezonantă, când electronul ce tunelează din solid are aceeași energie ca a unei stări legate din adsorbit. Fenomenul de rezonanță duce la o creștere a probabilității de tunelare de 10^2-10^4 ori. Probabilitatea de tunelare în funcție de energie poate fi utilizată pentru a măsura densitatea locală a stărilor electronice ale unui atom sau molecule adsorbite.

Considerând cazul unui metal în modelul electronilor liberi și presupunând o barieră de potențial triunghiulară, densitatea curentului de emisie prin efect tunel se poate scrie (vezi și relația (6.26), Cap. 6):

$$j(E) = \frac{2e}{(2\pi)^2 \hbar^3} f(E) \int_0^E D(w)\, dw , \qquad (7.18)$$

unde w este energia transportată normal la suprafață, $w = E - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$, cu k_x componenta după direcția x, normală la suprafața de emisie a vectorului $\vec{k}$ al undei electronice; $f(E)$ este funcția de distribuție Fermi-Dirac la echilibru, iar $D(w)$ probabilitatea de tunelare (transmisie).

Informația cea mai importantă cu privire la rolul suprafeței în fenomenul de emisie este conținută în probabilitatea de transmisie și se pierde în majoritate dacă se presupune că $D(w)$ nu depinde de natura funcției de undă la interfață.

În particular, dacă presupunem că $D(w)$ este de forma:

$$D_0(w) = \exp\left(-2 \int_{x_0}^{x_1} f(w, \mathscr{E})\, df \right), \qquad (7.19)$$

unde

$$f(w, \mathscr{E}) = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - w) \right]^{1/2} = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E_F + \phi - e\mathscr{E}x - w) \right]^{1/2},$$

cu $x_0 = 0$ și $x_1 = (E_F + \phi - w)/e\mathscr{E}$. Se obține:

$$D_0(w) = \exp\left\{ -\frac{4}{3} \left[\left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} (E_F + \phi - w) \right]^{3/2} \right\}. \qquad (7.20)$$

Deoarece nu se iau în considerație proprietățile funcției de undă la suprafață, $D(w)$ poate fi dezvoltat în serie în vecinătatea lui $w = 0$ și se obține

$$D_0(w) = \exp\left\{-\frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}(E_F+\phi-w)^{3/2}\left(1-\frac{3}{2}\frac{w-E}{E_F+\phi-E}\right)\right\},$$

care introdus în (7.18) dă distribuția energiei electronilor emiși ce reflectă proprietățile de volum ale electronilor liberi:

$$j_0(E) \approx \frac{\theta\pi\sqrt{2mf(e)}}{\hbar^3\,|E_F+\phi-E|^{1/2}}\exp\left[-\frac{4}{3}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}(E_F+\phi-E)^{3/2}\right]. \qquad (7.21)$$

Pentru ca distribuția de energie în fenomenul de emisie să includă și proprietățile suprafeței, probabilitatea de transmisie (7.19) va conține întotdeauna și un factor preexponențial $P(E,k_x)$, astfel încât

$$D(E,k_x) = P(E,k_x)D_0(w), \qquad (7.22)$$

unde $P(E,k_x)$ se evaluează cunoscând funcția de undă la interfața. Pentru banda d în Ni, relativ la banda electronilor liberi, s-a găsit ca o consecință a localizării funcțiilor de undă d la suprafață, că P are valori de ordinul 10^{-2}-10^{-1}.

7.4 Fotoemisia de suprafață

Dacă emisia de câmp este fundamental un proces elastic, fotoemisia este un proces de excitație. În figurile 7.10b și 7.11b (sus) sunt date distribuțiile energiei electronilor fotoexcitați cu energie $\hbar\omega$ în cazul unei suprafețe metalice curate, respectiv al unei suprafețe metalice acoperite cu un adsorbit.

Suprafața cristalelor este deosebit de sensibilă la fotoemisie și aceasta se datorește împrăștierii inelastice deosebit de puternice a electronilor suprafeței în stare excitată. Adâncimea în solid de la care se poate emite un electron, excitat până la o energie de 50 eV deasupra nivelului de vid, este de aproximativ 2-5 Å. Pentru o astfel de adâncime de emisie și dacă suprafața are aceeași probabilitate de excitare optică ca și volumul, aproximativ 30% din semnal va fi dat de stratul superficial.

Când un atom sau o moleculă străină este adsorbită pe suprafață, se așteaptă o creștere a semnalului la o energie cinetică corespunzătoare unui nivel al moleculei de suprafață, așa cum este arătat în figura 7.11b pentru un caz idealizat. Prezența adsorbitului determină, de asemenea, o redistribuire a nivelurilor de energie în substrat, conducând la modificarea distribuției energiei. Toți atomii și moleculele, exceptând hidrogenul, au niveluri profunde neimplicate în legături, însă energia cinetică a fotoelectronilor provenită de la aceste niveluri este modificată datorită interacțiunii acestora cu electronii de valență. Modificarea nivelurilor interioare ale adsorbitului se datorește și transferului de sarcină ce are loc în procesul legării pe supra-

față. Energia electronilor pe suprafață poate fi modificată și de fenomenele de relaxare a moleculelor pe suprafața adsorbantului în timpul proceselor de excitare. Prin măsurarea energiei electronilor excitați de pe nivelurile profunde ale atomilor adsorbiți se pot caracteriza diferitele configurații de legare a acestora pe suprafață. O cale convenabilă pentru a pune în evidență modificarea proprietăților suprafeței este aceea de a reprezenta diferența dintre distribuția deenergie înainte și după modificarea stării suprafeței în funcție de energia de excitare.

Din punctul de vedere al unui observator care privește substratul prin suprafață, există o interferență a proceselor de fotoemisie de volum și de suprafață. Este deosebit de dificil, dar nu imposibil, de a face distincție între contribuția de volum și de suprafață în cele mai multe dintre situații. Să considerăm cazul unui model simplificat al solidului, acela de gaz de electroni liberi infinit. Stările inițială și finală vor fi descrise de funcțiile de undă electronice:

$$\psi_i \approx \exp\left(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}\right) \qquad \text{și} \qquad \psi_f \approx \exp\left(i\vec{k}_f \cdot \vec{r}\right), \tag{7.23}$$

condiția de conservare a energiei impunând:

$$\frac{\hbar k_f^2}{2m} = \frac{\hbar k_i^2}{2m} + \hbar\omega\,. \tag{7.24}$$

Deoarece pentru gazul de electroni liberi gradientul de potențial, ∇V, este zero, acesta nu poate fi fotoexcitat. Dacă gazul electronic este legat de suprafață, atunci $\nabla V \neq 0$ și vom avea așa-numitul efect fotoelectric de suprafață. Aceasta ar putea conduce la ideea că fotoemisia este numai un fenomen de suprafață. Se știe însă că fasciculul incident de fotoni are o adâncime de extincție în solid de aproximativ 100 Å în domeniul ultraviolet, aceasta depinzând de natura solidului și energia fotonilor. Într-un solid real, în general, electronii nu sunt liberi și gradientul de potențial în volum este diferit de zero datorită prezenței miezurilor ionice din nodurile rețelei cristaline. Prin definiție, fotoemisia de volum își are originea în distribuția tridimensională periodică a potențialelor. Lângă suprafață, mărimea, distribuția spațială și periodicitatea potențialului se schimbă. În consecință, termenul de fotoemisie de suprafață este legat de potențialul treaptă de la suprafață sau altfel spus, se datorește fotoexcitației atomilor din stratul de la suprafață. Dacă lumina cade sub incidență normală și energia fotonilor este mare (domeniul ultraviolet), adâncimea de emisie va fi mai mare decât porțiunea de volum perturbată de prezența suprafeței și atunci contribuția suprafeței este mică și proprietățile de emisie reflectă proprietățile volumului. Dacă însă se utilizează fascicule luminoase incidente de energii adecvate și luăm în considerație dependența unghiulară a fotoemisiei (fig. 7.12), atunci fotocurentul va fi dat în principal de electronii emiși de la atomii de suprafa-

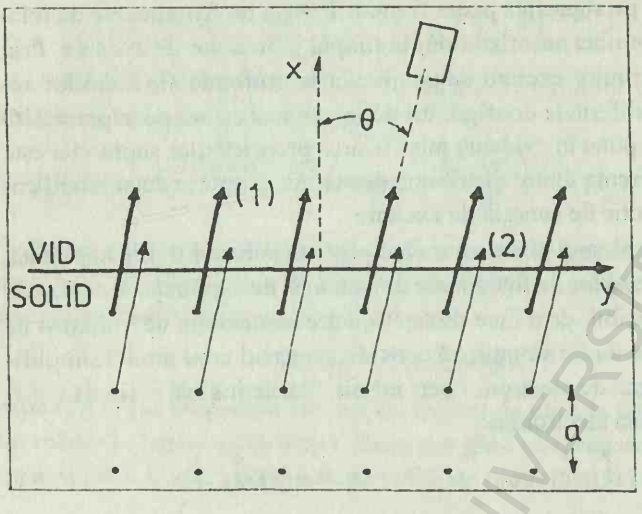


Fig. 7.12
Ilustrare a celor două procese care contribuie la fotoemisie: 1) fotoemisia directă a suprafeței și (2) fotoemisia indirectă, prin retroîmprăștiere în volum.

ruptă se indică fotocurentul de suprafață. Dacă adâncimea de emisie λ descrește, amplitudinea fotocurentului se micșorează, crește semilărgimea curbei de variație și apare astfel o interferență atât constructivă cât și destructivă a efectelor de volum și de suprafață. Efectul pare să fie constructiv pentru $\theta < 15^{o}$ și distructiv pentru $\theta > 20^{o}$.

ță, contribuția fotoelectronilor de volum fiind atenuată.

În figura 7.13 se reprezintă dependența fotocurentului pe unitatea de energie și unghi solid, pentru diverse adâncimi de emisie, în funcție de unghiul θ de detecție al fotoelectronilor emiși. Electronii emiși au o energie de 1,4 eV în raport cu nivelul de vid. Cu linie între-

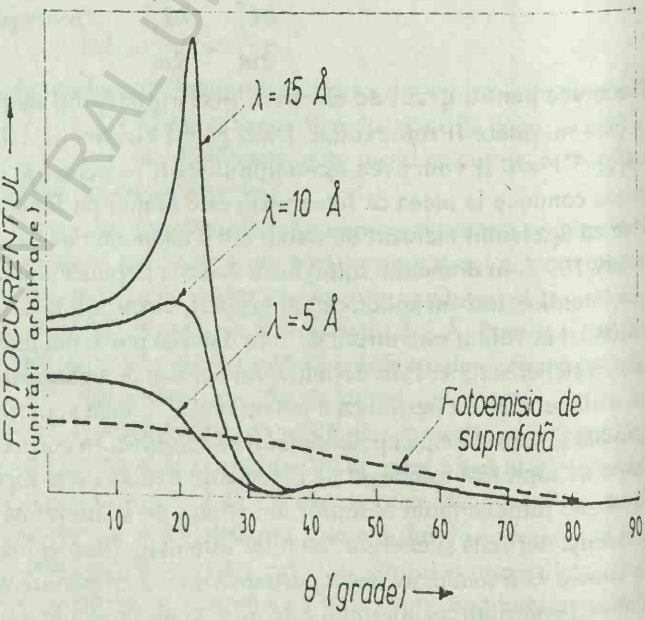


Fig. 7.13
Dependența unghiulară a fotocurentului pentru diferite adâncimi de emisie, λ [W.L. Schaich, N.W. Ashcroft]

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7.5 Plasmoni de suprafață

Cuantele corespunzătoare excitațiilor elementare determinate de mișcarea colectivă a atomilor și moleculelor neutre sau a ionilor sunt fononii sau polaritonii. Excitațiile elementare legate de mișcarea colectivă a electronilor în raport cu ionii grei din solid sunt condiționate de interacțiunea coulombiană dintre electroni și ionii pozitivi. Acestora le corespund unde longitudinale, numite unde plasmonice. Cuantele undelor plasmonice sunt denumite plasmoni. Densitatea electronilor în solide este de ordinul 10^{23} cm^{-3}, în timp ce în plasma gazoasă obișnuită densitatea electronilor este mult mai mică (10^{12} cm^{-3}). La o densitate mare a electronilor, energia lor cinetică pentru "mișcarea de zero" ($T = 0$ K) depășește cu mult energia de mișcare termică și deci o putem neglija în analiza ce urmează.

Oscilațiile plasmonice, cu frecvențe nu prea mari, apar în metale și semiconductori, adică în corpurile solide, care au electroni slab legați de ioni.

Fie n_0 numărul mediu de electroni din unitatea de volum a cristalului și care corespunde unei stări fundamentale. În starea fundamentală electronii compensează sarcina pozitivă a ionilor și fiecare celulă elementară a cristalului este neutră. Abaterea densității de electroni n de la valoarea medie n_0 duce la perturbarea neutralității și la apariția forțelor electrice care tind să restabilească echilibrul. Astfel, apar oscilații ale densității electronilor de volum în raport cu valoarea medie n_0.

Legea de dispersie a oscilațiilor plasmei în domeniul valorilor mici ale vectorului de undă k este de forma:

$$\omega^2(\vec{k}) = \omega_p^2 + \frac{\vec{k}^2}{mn_0}, \qquad (7.25)$$

unde $\omega_p^2 = 4\pi e^2 n_0/m^*$ este pătratul frecvenței plasmei; m^* este masa efectivă a electronului. Se găsește astfel: $\omega_p \approx 2 \cdot 10^{16}$ s^{-1} și $\hbar\omega_p \approx 12$ eV. Energia plasmonilor este mare și ei nu pot fi excitați prin încălzire termică. Excitarea plasmonilor se realizează cu electroni rapizi (cu energii de ordinul keV), care trec prin straturi subțiri (~ 100 Å). La trecerea electronilor rapizi prin straturi subțiri de Be, Mg sau Al ei pierd energiile $\hbar\omega_p$, $2\hbar\omega_p$,... în acord cu numărul plasmonilor generați. Frecvența plasmei, măsurată experimental, coincide cu cea calculată dacă se ține cont de numărul electronilor de valență (doi pentru Be și Mg și trei pentru Al). În semiconductori (C,Si,Ge) frecvența plasmei este, de asemenea, determinată de electronii de valență (câte patru pentru fiecare atom). În metalele nobile (Cu,Au,Ag) și în unele metal de tranziție, la oscilațiile plasmei, pe lângă electronii de valență, participă parțial și alți electroni. În tabelul 7.3 sunt date valorile pentru energiile plasmonilor de volum în câteva corpuri solide.

Tabelul 7.3 Energiile plasmonilor de volum

Elementul	Al	Mg	Cu	Ag	Be	B	C	Si	Ge	Zn S	MgO
$\hbar\omega_p$ (eV)	15	10	20	2 3	1 9	19	22	17	1 6	17	25

Conform celor de mai înainte, modul de plasmă este un mod natural de oscilație a gazului de electroni. R.H. Ritchie, E.A. Stern și R.A. Ferrell au arătat pentru prima dată că există și moduri adiționale, asemănătoare plasmonului de volum, asociate cu suprafețele și interfețele. Ei au numit aceste moduri adiționale de oscilație plasmoni de suprafață.

Să considerăm gazul electronic de pe suprafața curată a unui solid, aflat în starea fundamentală neperturbată, cu densitatea numărului de electroni $n_0(\vec{r})$. Acesta se găsește sub acțiunea unui câmp electric de potențial $V_0^s\vec{k}$, corespunzător aranjamentului cristalin al miezurilor ionice de pe suprafață. Variația densității electronilor de suprafață în raport cu valoarea medie va fi: $n_1 = n - n_0$. Modificarea densității electronilor duce la perturbarea neutralității, caracterizată prin potențialul de perturbare

$$V_1^s(\vec{r}) = V^s(\vec{r}) - V_0^s(\vec{r}) = \int \frac{\rho_1(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}, \tag{7.26}$$

unde $\rho_1(\vec{r})$ reprezintă variația densității sarcinilor electrice de suprafață.

Conform relațiilor (7.4) și (7.5) putem scrie

$$-V_0(\vec{r}) + \left[\frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})}\right]_{n_0} = \mu_0, \tag{7.27}$$

unde

$$V_0(\vec{r}) = V_0^s(\vec{r}) - \int \frac{n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \tag{7.28}$$

Relația (7.27) reprezintă prima ecuație pentru densitatea de ordin zero. Densitatea de ecranare de ordinul întâi va fi dată de

$$-V_1(\vec{r}) + \int n_1(\vec{r}') \left[\frac{\delta^2 G[n]}{\delta n(\vec{r})\,\delta n(\vec{r}')}\right]_{n_0} d\vec{r}' = \mu_1, \tag{7.29}$$

unde

$$V_1(\vec{r}) = V_1^s(\vec{r}) - \int \frac{n_1(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \tag{7.30}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a obține o descriere cantitativă a plasmonilor de suprafață este necesar să calculăm fluctuația densității electronice statice care însoțește plasmonul superficial de frecvență ω și vector de undă $\vec{k}_{||}$, paralel la suprafață,

$$n_1(\vec{r},t) = n_1(\vec{k}_{||},x,\omega)\ exp\ [i(\vec{k}_{||}\vec{r}-\omega t)]. \qquad (7.31)$$

Deoarece plasmonul de suprafață este un mod normal de oscilație a plasmei electronice, fluctuația densității de sarcină n_1 trebuie să producă autoperturbarea potențialului de suprafață, potențialul de perturbare fiind dat de ecuația Poisson de forma:

$$V_1(k_{||},x;\omega) = \frac{2\pi}{k_{||}} \int_{-\infty}^{\infty} n_1(k_{||},x';\omega)\ \exp(-k_{||}|x-x'|)\,dx' , \qquad (7.32)$$

unde

$$n_1(k_{||},x;\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} P(k_{||},x,x';\omega)\ V_1(k_{||},x';\omega)\,dx' . \qquad (7.33)$$

Prin $P(\vec{k}_{||},x,x',\omega)$ s-a notat funcția de răspuns densitate de potențial.

I.E. Inglesfeld și E. Wikborg au determinat funcția de răspuns $P(\vec{k}_{||},x,x',\omega)$ utilizând aproximația fazei aleatorii (Random-Phase Approximation – RPA). În cadrul acestei aproximații se neglijează interacțiunea dintre undele electronice de diferite lungimi de undă. Ca urmare, mișcarea electronilor imprimă un oarecare caracter de dezordonare asupra oscilațiilor colective ale plasmei. Influența acestui efect este cu atât mai slabă cu cât $\vec{k}$ este mai mic. Dacă ω_p/k depășește viteza maximă a electronilor, trecerea energiei plasmonilor în energie de mișcare a electronilor nu este posibilă. De aceea, atenuarea plasmonilor în corpul solid este condiționată numai de interacțiunea cu oscilațiile rețelei, cu impuritățile sau alte neomogenități ale rețelei (defecte de structură). Inglesfeld și Wikborg aproximează potențialul de suprafață cu un potențial treaptă. Procedeul lor estede a căuta valorile lui ω și $k_{||}$ pentru care ecuațiile (7.32) și (7.33) se rezolvă simultan pentru o fluctuație confinată la suprafață. Pentru cazul Al ei iau E_F = 11,6 eV și înălțimea treptei de potențial de suprafață, egală cu 15,8 eV. În figura 7.14 este reprezentat modul de variație în volum ($x < 0$) și la suprafață ($x \geq 0$) a părții reale A: $Re\{n_1(k_{||},x,\omega)\}$ și a părții imaginare B: $Im\{n_1(k_{||},x,\omega)\}$ a fluctuației de sarcină plasmonică $n_1(k_{||},x,\omega)$ pentru $k_{||}$ = 0,05 u.a. (Al). După cum se vede din figura 7.14, oscilațiile sarcinii plasmonului de suprafață sunt puternic confinate pe o distanță de ordinul razei atomice sau mai mare. Un plasmon de volum nu este confinat în regiunea de suprafață. Prin urmare, se întrevede un paralelism între plasmonii de suprafață și volum, ca și între stările de suprafață localizate și stările continue de volum.

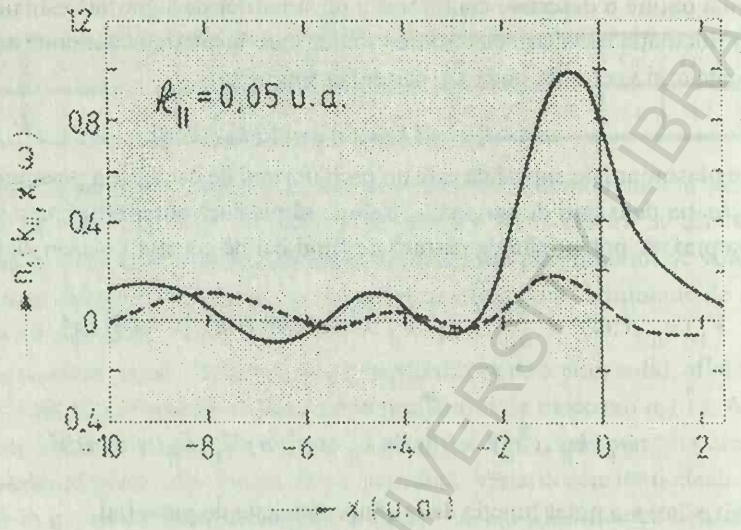


Fig. 7.14
Oscilațiile sarcinii plasmonului de suprafață pentru Al: A: $Re\{n_1(k_{||},x,\omega)\}$ și B: $Im\{n_1(k_{||},x,\omega)\}$.

Din experimente de difracție a electronilor de energie joasă (DEEJ), C.B. Duke și U. Landman găsesc o relație de dispersie a oscilațiilor plasmonilor de suprafață pentru Al(111),

$$\begin{cases} \hbar\omega_s = 10{,}5\,(\pm 0{,}1) + 2\,(\pm 1)\;k_{||} + 0\,(2)\,k_{||}^2 \\ \Gamma_s = 1{,}85\,(\pm 0{,}5) + 3\,(\pm 2)\,k_{||} \end{cases}, \tag{7.34}$$

pentru energii măsurate în eV și $k_{||}$ în $Å^{-1}$; $\hbar\omega_s$ reprezintă partea reală a energiei plasmonului de suprafață, iar Γ_s este partea imaginară. Γ_s este o măsură a timpului de viață al plasmonului de suprafață.

Pentru un solid în modelul jelium și în limiteleaproximației fazei aleatorii

$$\hbar\omega(k_{||}=0) = (1/\sqrt{2})\omega_p\,, \tag{7.35}$$

independent de forma barierei, unde ω_p este frecvența plasmei de volum:

$$\omega_p = (4\pi e^2 n_i/m)^{1/2}\,.$$

Pentru Al obținem: $\hbar\omega(k_{||}=0) = 11{,}2$ eV și $\omega_p = 15{,}8$ eV.

Trebuie să menționăm că dispersia și oscilațiile plasmonilor de suprafață sunt sensibile la adsorbția de particule.

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

7.6 Stări locale de suprafață

Stările de energie a căror densitate se măsoară prin pătratul amplitudinii funcției de undă se numesc stări locale sau stări de densitate locale,

$$n(E, \vec{r}) = \sum_i \left|\psi_i(\vec{r})\right|^2 \delta(E - E_i), \tag{7.36}$$

unde densitatea stărilor este dată de

$$n(E) = \int n(E, \vec{r})\, d\vec{r}\,. \tag{7.37}$$

Deoarece $\psi_i(\vec{r})$ se atenuează exponențial în vid, la suprafață apar stările de suprafață. De asemenea, nivelurile rezonante sunt determinate de particulele chemiabsorbite. Aceasta înseamnă că $n(E, \vec{r})$ va depinde de poziția de pe suprafață în care se calculează, deci este o funcție locală cu o comportare diferită față de funcția de volum.

Stările de suprafață din banda interzisă vor tinde să lărgească distribuția densității locale de stări pe suprafață. Există, de asemenea, un efect de îngustare. Deoarece numărul vecinilor cei mai apropiați se reduce la suprafață, rezultă că densitatea de suprafață a stărilor este mai îngustă decât $n(E)$, densitatea stărilor de volum. Trebuie avut în vedere că și orbitalii de suprafață sunt diferiți față de cei din volum.

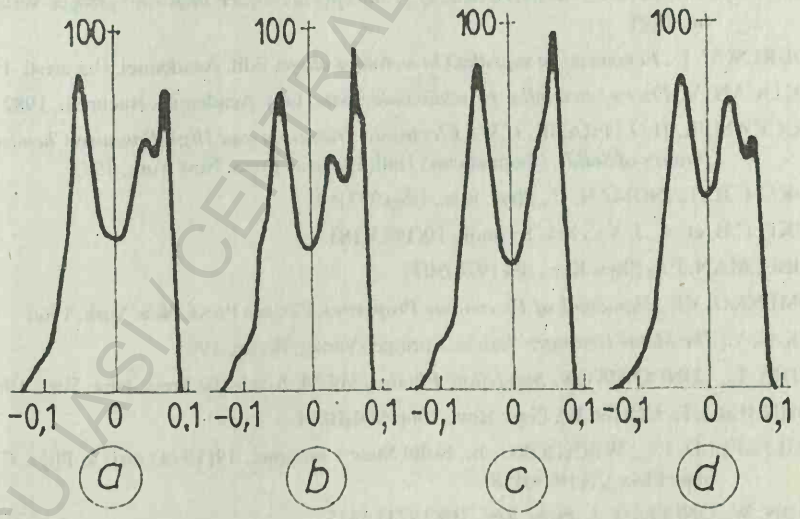


Fig. 7.15

Densitatea locală de stări a unui atom: a) în volum pentru banda d a unui cristal cubic cu fețe centrate; b) în al doilea plan de sub suprafață; c) în primul plan de sub suprafață; d) în planul (111) a suprafeței

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În figura 7.15 sunt reprezentate densitățile de stări calculate pentru suprafața (111), două substraturi și pentru volumul unui cristal cubic cu fețe centrate (de exemplu Ni), pentru banda d. Se observă efectele de îngustare menționate mai înainte. De asemenea, se observă că în cel de-al doilea strat de sub suprafață, densitatea de stări este similară cu aceea din volumul cristalului.

BIBLIOGRAFIE

1. ALLDREDGE , G.P., KLEINMAN, L., Phys. Rev., B10 (1974) 559
2. APPELBAUM , J.A., HAMANN, D.R., Phys. Rev., B6 (1972) 2166
3. ASHCROFT, N.W., LANGRETH, D.C., Phys. Rev., 155 (1967) 682; 159 (1967) 500
4. BECHERESCU, D., CRISTEA, V., MARX, F., MENESSY, J., WINTER, F., *Chimia stării solide*. Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1983 (vol. I), 1987 (vol. II)
5. BLAKELY, J.M., ed., *Surface Physics of Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1974
6. CHIAROTTI, G., ed., *Physics of Solid Surfaces. Subvolume b: Electronic and Vibrational Properties*, Springer-Verlag, Berlin, 1994
7. DAVISON, S., ed., *Progress in Surface Science*, 2 vols., Pergamon Press, New York, 1973
8. DAVIDOV, A.S., *Teoria corpului solid*, Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1982
9. DESJOUQUERES, M.C., SPANJAARD, D., *Concepts in Surface Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1995
10. DOBRESCU, L., *Fenomene de suprafață la metale și aliaje*, Edit. Academiei, București, 1970
11. DOLOCAN, V., *Fizica joncțiunilor cu semiconductoare*, Edit. Academiei, București, 1982
12. DRICKAMER, H.G., FRANK, C.W., *Electronic Transition and High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, Chapman and Hall, Halstead Press, New York, 1973
13. DUKE, C.B., LANDMAN, U., Phys. Rev., B8(1973)505
14. DUKE, C.B. et. al., J. Vac. Sci. Technol., 10(1973)183
15. FEIBELMAN, P.J., Phys. Rev., B9(1974)5077
16. FOMENKO, V.S., *Handbook of Thermionic Properties*, Plenum Press, New York, 1966
17. FUKAI, Y., *The Metal-Hydrogen System*, Springer-Verlag, Berlin, 1993
18. HEDIN, L., LUNDQUIST, S., *Solid State Physics*, Vol.24, Academic Press, New York, 1969
19. HOHNBERG, P., KOHN, W., Phys. Rev., 136(1964)B864
20. INGLESFELD, J.E., WIRKBORG, E., Solid State Commun., 14(1974) 661; J. Phys. C (Solid State Phys.), 6(1973)158
21. KOHN, W., ONFFROY, J., Phys. Rev., B8(1973) 2845
22. KRESS, W., de WETTE, F.W., eds., *Surface Phonons*, Springer-Verlag, Berlin, 1991
23. LANDMAN, U., Phys. Rev., B8(1973)505
24. LANG, N.D., Solid State Physics, 28(1973)225

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

25. LANG, N.D., KOHN, W., Phys. Rev., B1(1970)4555; B3(1971)1215; B7(1973)3541; B8(1973) 6010
26. LÜTH, H., *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1995
27. MADEY, T.E., YATES Jr., J.T., *Structure et Properties des Surface des Solides*, Edition du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1970
28. NEWNS, D.M., Phys. Rev., B1(1970)3304
29. PRUTTON, M., *Electronic Properties of Surfaces*, Institute of Physics Publishers, London, 1984
30. RITCHIE, R.H., Phys. Rev., 106(1957)874; Surface Science, 34(1973)1
31. SCHAICH, W.L., ASHCROFT, N.W., Phys. Rev., B3(1971)2452
32. SMITH, J.R., Phys. Rev., 181(1969)522
33. SMITH, J.R., GAY, J.G., Phys. Rev. Letters, 32(1974)174; Phys. Rev., B9(1974)4151; Phys. Rev., B15(1975)4906
34. SMITH, J.R., YING, S.C., KOHN, W., Phys. Rev. Letterrs, 30(1973)610
35. STERN, E.A., FERRELL, R.A., Phys. Rev., 120(1960)130
36. TEOREANU, I., *Introducere în chimia fizică a stării solide. Compuși oxidici*, Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1995
37. YING, S.C., SMITH, J.R., KOHN, W., Phys. Rev., B11(1974)763
38. ZANGWILL, A., *Physics of Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, Mass., 1988
39. ***, *Surface Plasmon-Polaritons*, Proceedings of Workshop of the Thin Films and Surfaces Group of the Institute of Physics, November 1987, Institute of Physics Publishing, London, 1988

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

STĂRI DE SUPRAFAȚĂ

CAPITOLUL 8

8.1 Tipuri de stări de suprafață

Oricât de perfectă ar fi rețeaua unui cristal, inevitabil aceasta este întreruptă la suprafață. Ultimul strat de atomi nu mai are toate legăturile de valență satisfăcute. Datorită acestui fapt, la suprafața cristalului apar stări energetice localizate în banda interzisă, numite stări de suprafață.

Să considerăm, în cele ce urmează, un model simplificat de suprafață, ca în fig.8.1.

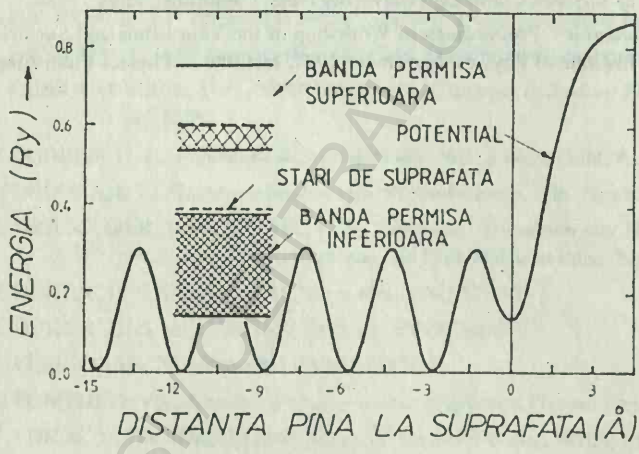


Fig. 8.1

Diagrama potențialului în volumul unui cristal și la suprafață
(1 Rydberg = 1 Ry = 13,5 eV, energia de ionizare a atomului de hidrogen)

Potențialul variază periodic în volumul cristalului, dar prezintă o creștere în vecinătatea suprafeței (nivelul de vid) formându-se astfel o barieră de potențial de suprafață. Această barieră de potențial poate fi considerată ca peretele unei cutii de potențial ce conține electronii din volumul solidului. În interiorul barierei de suprafață există o groapă de potențial a cărei adâncime este mai mică decât a gropilor de potențial corespunzătoare volumului solidului.

Se pot face două constatări: a) existența barierei de suprafață elimină periodicitatea potențialului într-o direcție perpendiculară la suprafață; b) apare o puternică

perturbație locală, însoțită de inducerea unei stări de suprafață în banda interzisă. Defectul local produce, prin intermediul barierei de suprafață, în anumite condiții, electroni legați. Apariția barierei de suprafață se poate datora atât întreruperii rețelei cristaline cât și unui strat adsorbit la suprafață sau unui strat de oxid.

Existența stărilor de suprafață a fost prevăzută pentru prima dată de I. Tamm și W. Schockley. O stare de suprafață de energie E și vector de undă $\vec{K}_{\parallel}$, paralel la suprafață, există dacă: a) starea este o funcție proprie, soluție a ecuației Schrödinger; b) energia E este mai mică decât nivelul de vid, adică electronul este legat de solid; c) există stări discrete cu aceeași energie E și același $\vec{K}_{\parallel}$, adică electronul nu poate scăpa în interiorul volumului solidului.

Stările de suprafață datorate întreruperii periodicității rețelei cristaline la suprafața cristalului se numesc **stări de suprafață intrinseci** sau **stări Tamm** și provin din stări energetice ale benzii de valență și conducție ale cristalului infinit dimensional. Densitatea de stări intrinseci este proporțională cu densitatea atomilor pe suprafață și este constantă pentru un cristal dat. Concentrația nivelurilor de suprafață Tamm a fost estimată la 10^{15}-10^{16} stări/cm^2 dacă se consideră că fiecărui atom de la suprafață i-ar reveni o stare Tamm.

Există și **stări de suprafață extrinseci** datorate perturbării câmpului cristalin de către alte cauze, ca de exemplu: defecte de structură provenite din procesul de creștere a cristalului și de prelucrare a suprafeței acestuia; atomii absorbiți și adsorbiți a căror natură poate sau nu fi cunoscută, de exemplu, suprafața *CdS* ținută în contact cu aerul sau siliciu proaspăt clivat și expus în atmosferă de cesiu și oxigen; oxidarea suprafeței cristalului, grosimea stratului de oxid atingând uneori 10-50 Å în condiții obișnuite – de exemplu, Cu sau Sn expus în aer liber. Constituie suprafețe extrinseci și: interfața între un solid și un lichid – de exemplu, ZnO în contact cu un electrolit; interfața solid-solid cum ar fi oxid-semiconductor, metal-semiconductor și interfața dintre doi semiconductori cu benzi interzise diferite. Densitatea de stări extrinseci depinde de următorii factori: istoria procesului de preparare (creștere) a cristalului; tratamentul aplicat suprafeței (șlefuire, decapare etc.); de mediul ambiant (temperatură, presiune, umiditate, atmosferă gazoasă); natura atomilor absorbiți sau adsorbiți; tensiunea mecanică de la interfața solid-solid. Densitatea stărilor de suprafață extrinseci este mai mică decât a stărilor Tamm. Astfel în cazul Si sau Ge acoperit cu o peliculă de oxid densitatea stărilor extrinseci este de circa 10^{13} stări/cm^2. Concentrația mare a nivelurilor Tamm face posibilă existența unei benzi energetice de conducție în regiunea de suprafață. Stările de suprafață datorate modificării legăturilor atomilor de suprafață cu cei din volum (retrolegături) se extind în banda de valență, în timp ce stările de suprafață datorate legăturilor nesatisfăcute se pot extinde în banda interzisă.

Stările de suprafață pot fi **acceptoare** sau **donoare** dacă acceptă, respectiv donează electroni. Stările de suprafață acceptoare apar datorită distrugerii periodicității rețelei cristaline, defectelor de suprafață și stratului de oxid superficial. Datorită atomilor absorbiți și adsorbiți la suprafață, pot apare fie stări acceptoare, fie stări donoare, funcție de natura atomilor absorbiți și adsorbiți. O stare donoare ocupată cu un gol este încărcată pozitiv și este neutră când este neocupată. O stare acceptoare este neutră când este neocupată și este încărcată negativ când este ocupată cu un electron. În cristalele în care lărgimea benzii interzise este mai mare decât 2eV (izolatoare) echivalentul stărilor de suprafață acceptoare sunt capcanele (trapele) pentru electroni, care sunt neutre când nu sunt ocupate cu electroni și negative când sunt ocupate cu electroni. Capcanele pentru goluri sunt echivalentul stărilor de suprafață donoare, care sunt neutre când nu au goluri pe ele și încărcate pozitiv când au goluri pe ele.

O caracteristică a stărilor de suprafață (intrinseci) este aceea că nivelurile acceptoare (trapele pentru electroni) se află situate, de cele mai multe ori, deasupra nivelurilor donoare (trapele pentru goluri). Această situație este inversă cazului nivelurilor de impurități donoare sau acceptoare puțin adânci din semiconductori, unde nivelurile donoare sunt situate deasupra celor acceptoare. Există și posibilitatea ca anumite stări de suprafață să fie situate în afara benzii interzise. În fig.8.2 se dau două modele pentru stările de suprafață intrinseci: a) model cu două niveluri discrete; b) model de bandă tip "șa".

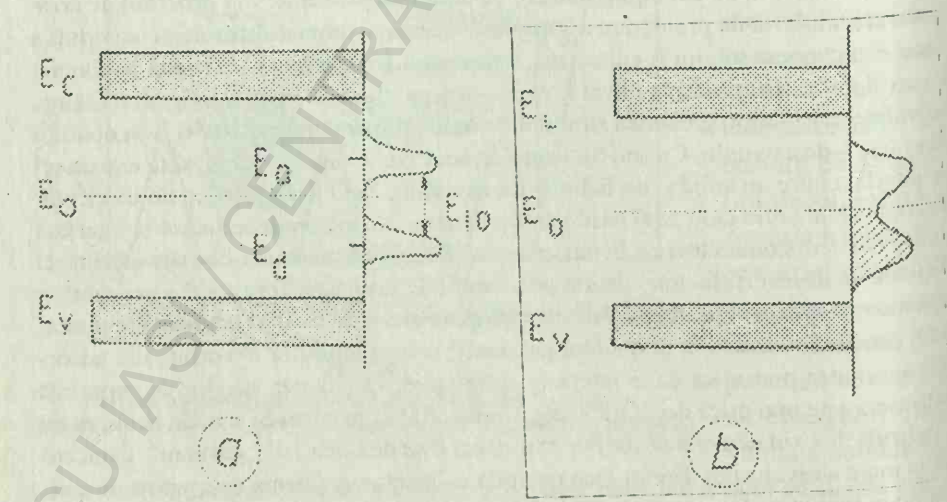


Fig. 8.2

Modele pentru starile de suprafața intrinseci:
a) model cu doua niveluri discrete; b) model de banda tip "șa".

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În fig. 8.3 este prezentată o distribuție a stărilor de suprafață obținută prin măsurători de elipsometrie și fotoemisie pe Si (111) clivat în vid. Se observă existența unei benzi neocupate, de tip acceptor, deasupra nivelului Fermi și a unei benzi ocupate, de tip donor, sub nivelul Fermi. Cele două benzi au câte un maxim principal suprapus peste benzile de conducție și valență de volum și câte un maxim secundar în banda interzisă caracteristică volumului semiconductorului.

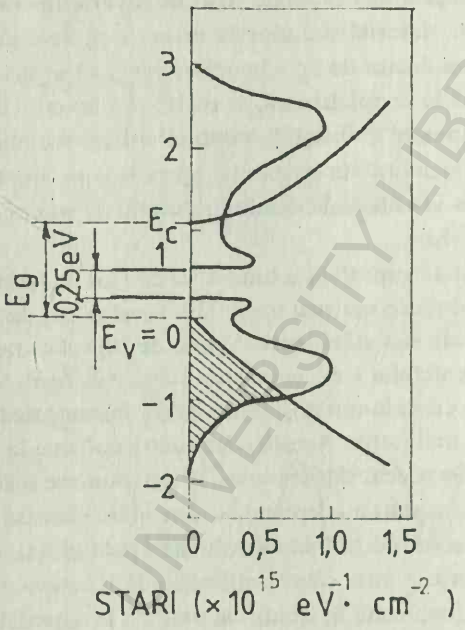


Fig. 8.3
Distribuția energetică a stărilor de suprafață pentru suprafața Si(111)

Densitatea maximă de stări este de ordinul 10^{15} $eV^{-1} \cdot cm^{-2}$ în maximele principale și aproximativ 5×10^{14} $eV^{-1} \cdot cm^{-2}$ în maximele secundare. Distanța energetică între cele două benzi de stări de suprafață este de 0,26 eV, iar între cele două maxime secundare de 0,45 eV.

Stările de suprafață captând sarcini fac să apară o sarcină electrică de suprafață. Sarcina captată la suprafață duce la o modificare a potențialului suprafeței în raport cu potențialul volumului cristalului.

De asemenea, stările de suprafață captând sarcini duc la modificarea concentrației purtătorilor într-un strat de la suprafață. Stratul de suprafață în care concentrația purtătorilor mobili scade foarte mult încât poate fi neglijată față de concentrația purtătorilor din volumul cristalului se numește **strat de epuizare (sărăcire)**.

Există și situația când în stratul de suprafață concentrația purtătorilor este importantă, iar tipul de purtători de sarcină nu este același ca tipul de purtători din volumul cristalului. De exemplu, stratul de suprafață este caracterizat prin conducție de goluri, iar în volumul cristalului purtătorii majoritari sunt electronii. Unui astfel de

BUCUREȘTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

strat de suprafață i se spune **strat de inversiune (inversie)**. La suprafața unui semiconductor, datorită stratului de inversie apare o joncțiune p-n de suprafață. Pentru un semiconductor de tip n benzile se înclină în sus (Fig.8.7b). La polarizare directă, când benzile se aplatizează, se realizează inversia de populație și are loc fenomenul de recombinare radiantă. S-a obținut astfel recombinarea radiantă în GaAs și GaP.

Uneori la suprafața cristalului apare o concentrație mai mare de purtători de sarcină decât în volumul cristalului. Stratul de suprafață în acest caz se numește **strat de acumulare.**

Stările de suprafață schimbă sarcini cu materialul din volumul cristalului cu o viteză mai mare sau mai mică. Din acest punct de vedere stările de suprafață pot fi **stări rapide** sau **stări lente**. Stările de suprafață rapide sau lente apar în general în cazul suprafețelor care au un strat subțire de oxid. Stările de suprafață rapide schimbă sarcini cu volumul cristalului cu o constantă de timp de ordinul microsecundelor sau chiar mai puțin. Aceste stări sunt localizate la contactul dintre cristal și stratul de oxid. De aceea, stările rapide se mai numesc și **stări interne**. În general, concentrația acestor stări nu depinde de atmosfera gazoasă de la suprafață. Stările de suprafață lente schimbă sarcini cu volumul cristalului cu o constantă de timp mare, având valori cuprinse între câteva milisecunde și câteva minute (uneori chiar ore). Aceste stări sunt localizate în stratul de oxid de la suprafață și chiar pe suprafața externă a stratului de oxid, de aceea aceste stări se mai numesc și **stări externe**. Concentrația acestor stări este sensibil influențată de atmosfera gazoasă, datorită absorbției și adsorbției de molecule străine la suprafață. Densitatea stărilor lente externe este mult mai mare decât a stărilor rapide interne.

8.2 Teoria stărilor de suprafață

Tamm și Schockley au introdus pentru prima dată noțiunea de stări de suprafață plecând de la modelul Kronig-Penney al potențialului cristalin, pentru un lanț de atomi de lungime finită.

Soluțiile ecuației Schrödinger în cazul unui șir infinit de atomi sunt funcții Bloch de tipul:

$$\Psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = u_{\vec{K}}(\vec{r}) \exp\left[i (\vec{K} \cdot \vec{r}) \right], \tag{8.1}$$

unde $u_{\vec{K}}(\vec{r})$ este o funcție dependentă de $\vec{K}$ și este periodică cu perioada rețelei cristaline. Spectrul energetic al electronului este compus din benzi de energie permisă,

corespunzătoare lui $|\vec{K}|$ număr real, separate prin benzi de energie interzisă, corespunzătoare lui $|\vec{K}|$ număr complex. Tamm a arătat că spectrul energetic al electronului se modifică în prezența suprafețelor exterioare, în sensul că apar stări cuantice permise chiar pentru K număr complex.

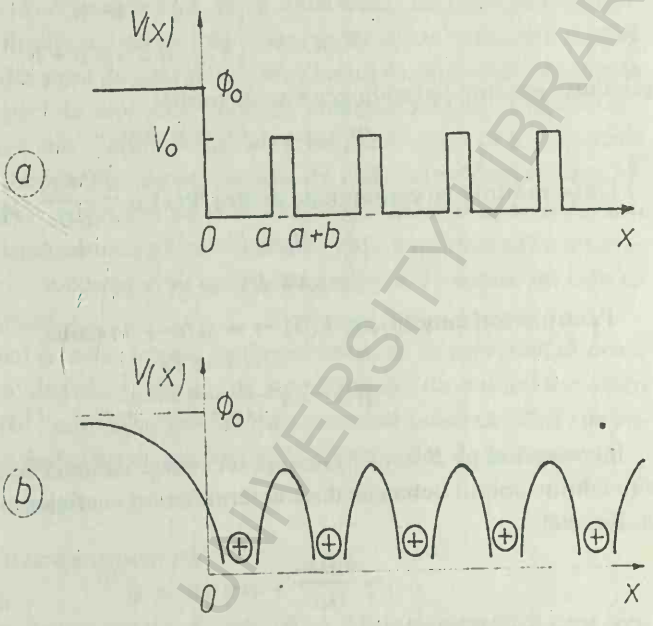


Fig. 8.4

Distribuția potențială pentru un cristal unidimensional semiinfinit (lanț de atomi): a) în modelul idealizat Kronig-Penney; b) modelul real.

În figura 8.4 se reprezintă distribuția potențialului rețelei cristaline într-un cristal unidimensional semiinfinit (lanț de atomi): a) în modelul idealizat Kronig-Penney și b) într-un model mai

Presupunem suprafața cristalului în planul $x = 0$ și situată în vid.

Pentru $x < 0$, energia potențială este constantă și egală cu Φ_0, lucrul de ieșire din cristal. Soluția ecuației Schrödinger

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\Psi(x) = 0$$

în acest caz este de forma:

$$\psi^1(x) = Ce^{\gamma x} \tag{8.2}$$

unde

$$\gamma = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(\Phi_0 - E)}, \quad E < \Phi_0 \tag{8.3}$$

Electronul se mișcă ca într-o cutie de potențial de înălțime finită, $V(0) = \Phi_0$ și de lățime semiinfinită, $x \in (-\infty, 0]$. Soluția (8.2) satisface condiția $\psi(x) \to 0$ pentru $x \to -\infty$.

Pentru $x > 0$,

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ V_0, & a \le x \le a + b \end{cases}$$

și soluția ecuației Schrödinger este de forma:

$$\Psi^2(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} . \tag{8.4}$$

Din condițiile de continuitate pentru $\Psi(x)$ și $\frac{d\Psi(x)}{dx}$ la $x = 0$, rezultă:

$$\begin{cases} A + B = C \\ i\alpha(A - B) = \gamma C \end{cases} \tag{8.5}$$

Pentru cazul simplificat, $V(0) \to \infty$ și $b \to 0$ rezultă:

$$B = -A\frac{e^{i(\alpha - K)a} - 1}{e^{i(\alpha + K)a} - 1} . \tag{8.6}$$

Introducând pe B în (8.5) rezultă un sistem de două ecuații omogene în A și C, care admite soluții nebanale dacă determinantul coeficienților sistemului se anulează. Rezultă:

$$\gamma\frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = e^{ika} . \tag{8.7}$$

Pe de altă parte dacă se face substituția,

$$P = \lim_{\substack{\beta \to \infty \\ b \to 0}} \frac{\beta^2 ab}{2}, \quad \beta = -\gamma$$

rezultă, din condiția de soluții nebanale,

$$P\frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = \cos Ka . \tag{8.8}$$

Eliminând pe K din ultimele două relații, (8.7) și (8.8), se obține:

$$\alpha a \operatorname{ctg}\alpha a = \frac{\alpha^2\eta^2}{2P} - \sqrt{\alpha^2\eta^2 - \alpha^2 a^2} , \tag{8.9}$$

unde am notat

$$\begin{cases} \eta^2 = \alpha^2 + \gamma^2 = \dfrac{2m}{\hbar^2}\Psi_0 \\ \alpha^2 = \dfrac{2m}{\hbar^2}E \end{cases}$$

Ecuația (8.9) are o singură soluție pentru energie în intervalul $[n\pi, (n+1)\pi]$, n fiind un număr întreg. Dar, în fiecare interval $[n\pi, (n+1)\pi]$ există o bandă de energie

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

permisă corespunzătoare lui K număr real. Între două benzi de energie permisă, adică în banda interzisă, limitarea lanțului de atomi la un capăt introduce o stare energetică localizată, numită stare de suprafață. Dacă lanțul de atomi este limitat la ambele capete apar două stări de suprafață, câte una corespunzătoare la fiecare capăt. Aceste stări se numesc stări Tamm-Schockley. Se poate arăta că la suprafață funcțiile de undă electronice sunt localizate. Funcția de undă care descrie starea localizată scade exponențial cu depărtarea de la suprafață spre exteriorul cristalului și se prezintă ca o undă oscilantă amortizată cu depărtarea de la suprafață către interiorul cristalului. Prin urmare, o condiție de existență a stărilor de suprafață este ca valoarea lui K să fie complexă.

În spațiul tridimensional este de așteptat ca fiecare atom de la suprafață să dea o stare de suprafață astfel că, densitatea stărilor de suprafață este de ordinul densității atomilor de suprafață ($\sim 10^{15}$ cm^{-2}). În general, este acceptată ideea că stările de suprafață intrinseci sunt date de legăturile nesatisfăcute ale atomilor de la suprafață.

8.3 Distribuția stărilor de suprafață

Funcțiile de distribuție ale purtătorilor de sarcină pe stările de suprafață sunt analoage cu funcțiile de distribuție ale purtătorilor pe nivelurile de impurități din semiconductorii impurificați și anume:

$$f_{sa}(E_s) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g}\exp\left(\frac{E_s - E_F}{K_B T}\right)}, \tag{8.10}$$

pentru stările acceptoare;

$$f_{sd}(E_s) = 1 - f_{sa}(E_s) \frac{1}{1 + g\exp\left(\frac{E_F - E_s}{K_B T}\right)}, \tag{8.11}$$

pentru stările donoare; E_s reprezintă energia stării de suprafață donoare (E_d) sau acceptoare (E_a); E_F – energia nivelului Fermi, iar g factorul de pondere statistică, care are aceeași semnificație ca și în cazul semiconductorilor cu impurități ($g = 2$ pentru stările donoare și 4 pentru stările acceptoare în cazul Ge, GaAs, Si).

Cel mai simplu model de distribuție al stărilor de suprafață este modelul cu două niveluri discrete prezentat în figura 8.2.a. Sarcina localizată pe nivelurile de suprafață, pe unitatea de suprafață, se poate scrie:

$$Q_{ss} = Q_d + Q_a = \frac{qNd}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_d}{K_B T}\right)} + \frac{qNa}{1 + \exp\left(\frac{E_a - E_F}{K_B T}\right)}, \tag{8.12}$$

unde s-a considerat cazul simplificat $g = 1$; N_d și N_a sunt, respectiv, concentrația stărilor donoare și acceptoare. Dacă considerăm $N_d = N_a = N$ și definim:

$$\begin{cases} E_0 = \dfrac{E_a + E_d}{2} \\ \Delta E_F = E_F - E_0 \\ \dfrac{1}{2}E_{i0} = E_a - E_0 = E_0 - E_d \end{cases}, \tag{8.13}$$

unde E_0 este energia pentru care, $Q_{ss} = 0$ și se numește energia stării neutre, se poate scrie:

$$Q_{ss} = -\frac{qN \sinh(\Delta E_F / (K_B T))}{\cosh(E_{i0}/2K_B T) + \cosh(\Delta E_F / K_B T)}. \tag{8.14}$$

Se observă că Q_{ss} este o funcție sinusoidală hiperbolică de ΔE_F, pentru $\Delta E_F < \frac{1}{2}E_{i0}$ și se saturează pentru $\Delta E_F > \frac{1}{2}E_{i0}$. În fig. 8.5 s-a reprezentat Q_{ss}/qN funcție de ΔE_F pentru trei temperaturi diferite (q = lel).

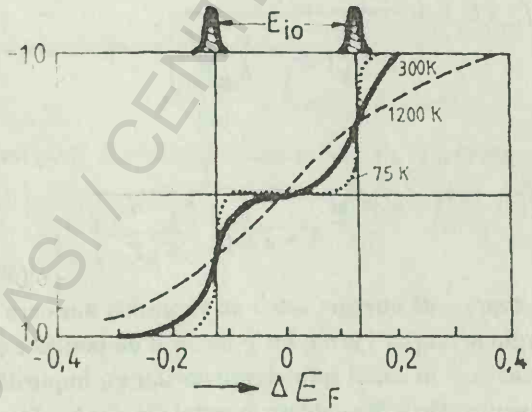


Fig. 8.5

Dependența sarcinii de suprafață în funcție de poziția nivelului Fermi (ΔE_F) și temperatura, în modelul cu două niveluri discrete

În figura 8.6 este reprezentată distribuția densității de sarcină a stărilor de suprafață, corespunzătoare legăturilor "ondulate", într-un plan normal la suprafață Si (111) și trecând prin linia ce leagă un atom de suprafață cu atomul vecin cel mai apropiat dintr-un plan secund (din volum).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Punctele negre localizează atomii de Si. Aproape 80% din sarcină cade în regiunea de suprafață și numai 20% revine regiunii de volum a semiconductorului.

În figura 8.7a este reprezentată diagrama de benzi de energie pentru stratul de lângă suprafață la un semiconductor de tip p cu stările de suprafață acceptoare, iar în figura 8.7b diagrama de benzi de energie pentru stratul de lângă suprafață pentru un semiconductor de tip n cu stări de suprafață donoare; x reprezintă depărtarea de la suprafață către interiorul cristalului; Ψ se numește potențialul normat corespunzător unității de sarcină.

Stările de suprafață fiind ac-

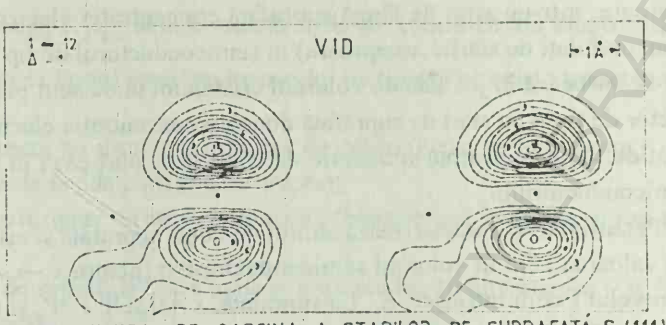


Fig. 8.6

Distribuția densității de sarcină a stărilor de suprafață într-un plan normal la suprafața Si(111) și trecând prin linia ce leagă un atom de suprafață cu atomul vecin cel mai apropiat dintr-un plan secund (din volum). (D.R. Hamann, J.A. Appelbaum)

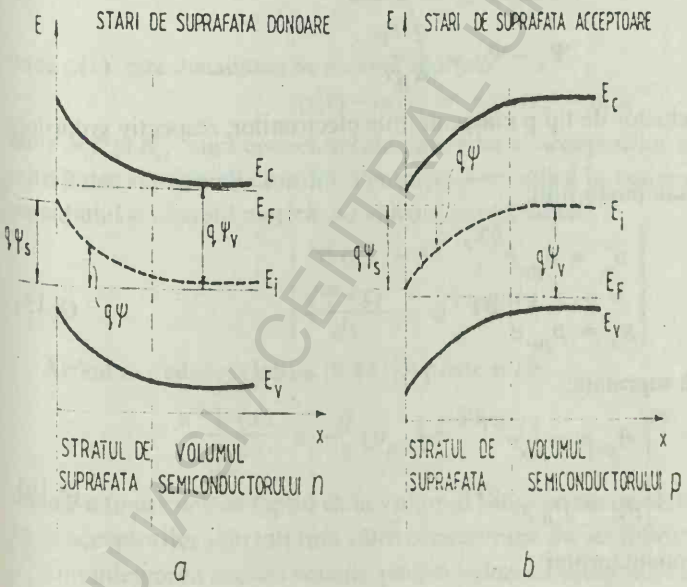


Fig. 8.7

Diagramele de benzi de energie pentru stratul de lângă suprafața pentru un semiconductor de tip p cu stări de suprafață acceptoare (b) și pentru un semiconductor de tip n cu stări de suprafață donoare (a).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ceptoare, într-un strat de lângă suprafață concentrația electronilor se micșorează (sunt anihilați de stările acceptoare) în semiconductorul de tip p și benzile de energie se curbează în jos față de volumul cristalului unde sunt plate. Într-un semiconductor de tip n cu stări de suprafață donoare concentrația electronilor crește într-un strat de lângă suprafață și benzile de energie se curbează în sus față de volumul semiconductorului.

Potențialul Ψ caracterizează stratul de lângă suprafață și este astfel definit încât are valoarea zero în volumul semiconductorului (pentru $x \to \infty$) și se măsoară față de nivelul Fermi intrinsec, E_i. La suprafață, $x = 0$ și $\Psi = \Psi_s$ și se numește potențial de suprafață; Ψ_v reprezintă potențialul normat în volumul semiconductorului și caracterizează conductivitatea acestuia; Ψ_v se măsoară în raport cu nivelul Fermi, E_F.

Pentru un semiconductor intrinsec $\Psi_v = 0$, pentru un semiconductor de tip n, $\Psi_v > 0$, iar pentru un semiconductor de tip p, $\Psi_v < 0$.

Potențialul Ψ_s depinde de sarcina de pe suprafață dar și de valoarea lui Ψ_v. Diferența $|\Psi_s - \Psi_v|$ reprezintă căderea de potențial care apare între suprafață și volumul semiconductorului:

$$\Psi_s - \Psi_v = \frac{qU_s}{K_B T}.$$

Pentru un semiconductor de tip p concentrațiile electronilor, respectiv golurilor, au valorile:

– la suprafața semiconductorului:

$$\begin{cases} n_s = n_{po} e^{\delta\Psi_s} \\ p_s = p_{po} e^{-\delta\Psi} \end{cases} \tag{8.15}$$

– în stratul de lângă suprafață:

$$\begin{cases} n_p = n_{po} e^{\delta\Psi} \\ p_p = p_{po} e^{-\delta\Psi} \end{cases} \tag{8.16}$$

– în volumul semiconductorului:

$$\begin{cases} n_v = n_{po} e^{\delta\Psi_v} \\ p_v = p_{po} e^{-\delta\Psi} \end{cases} \tag{8.17}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\delta = \frac{q}{K_B T}$, iar n_{po} și p_{po} sunt concentrațiile de echilibru ale electronilor, respectiv golurilor, în volumul semiconductorului de tip p. Pot exista următoarele situații:

– $\Psi_s < 0$, se formează un strat de acumulare de goluri (benzi deviate în sus);

– $\Psi_s = 0$, condiția de bandă plată (benzi drepte);

– $0 < \Psi_s < \Psi_v$, poate apare un strat de epuizare (benzile sunt înclinate în jos, fig. 8.7a);

– $\Psi_s = \Psi_v$, starea de suprafață este situată în mijlocul benzii interzise, $n_s = p_s = n_i$ (concentrația intrinsecă);

– $\Psi_s > \Psi_v$, apare un strat de inversie (modificarea tipului de conducție în stratul de suprafață).

Situații analoage se întâlnesc și într-un semiconductor de tip n.

Pentru a găsi expresia potențialului $\Psi(x)$ în funcție de adâncimea x în semiconductor se rezolvă ecuația Poisson,

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon},$$

unde $\rho(x)$ este densitatea de sarcină spațială,

$$\rho(x) = q(N_d^+ + p_p - N_a^- - n_p);$$

unde N_d^+ și N_a^- sunt concentrațiile donorilor și acceptorilor ionizați, iar ε este permitivitatea semiconductorului. Pentru $x \to \infty$, adică în volumul semiconductorului, potențialul și câmpul electric au valoarea zero, adică

$$\begin{cases} \Psi(x) = 0 \\ \dfrac{d\Psi(x)}{dx} = 0 \end{cases}, \text{ pentru } x \to \infty.$$

Având în vedere relațiile (8.16) se poate scrie:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon}\left[p_{po}(e^{-\delta\Psi} - 1) - n_{po}(e^{\delta\Psi} - 1)\right],$$

unde s-a ținut cont de faptul că în volumul semiconductorului concentrațiile donorilor și acceptorilor ionizați tind către concentrația de echilibru.

Din integrarea acestei ecuații, pentru valoarea câmpului electric rezultă:

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{d\Psi(x)}{dx} = \pm\frac{2K_B T}{qL_D} F(\delta\Psi, \gamma), \tag{8.18}$$

unde s-au făcut notațiile:

$$\begin{cases} F(\delta\Psi,\gamma) = \left[(e^{-\delta\Psi} + \delta\Psi - 1) + \gamma(e^{\delta\Psi} - \delta\Psi - 1) \right]^{1/2} \\ L_D = \sqrt{\dfrac{2K_B T \cdot \varepsilon}{p_{po} q^2}} \\ \gamma = \dfrac{n_{po}}{p_{po}} \end{cases}$$

L_D este lungimea Debye pentru goluri. În expresia lui $\mathcal{E}(x)$ semnul plus este pentru $\Psi > 0$ și semnul minus pentru $\Psi < 0$.

La suprafață, $\Psi = \Psi_s$ și

$$\mathcal{E}_s = \pm \frac{2K_B T}{qL_D} F(\delta\Psi_s,\gamma) , \tag{8.19}$$

iar din legea lui Gauss se obține sarcina spațială în stratul de lângă suprafață, pe unitatea de arie:

$$Q_s = \varepsilon \mathcal{E}_s = \pm \frac{2\varepsilon K_B T}{qL_D} F(\delta\Psi_s,\gamma) . \tag{8.20}$$

Pentru $\Psi_s = 0$, rezultă $Q_s = 0$ (condiția de bandă plată).

Pentru $\Psi_s < 0$, în funcția $F(\delta\Psi_s,\gamma)$ predomină primul termen și rezultă: $Q_s \sim exp\left(\dfrac{q|\Psi_s|}{K_B T} \right)$; Q_s are valoare pozitivă și corespunde unui strat de acumulare (de goluri).

Pentru $\Psi_s > 0$, Q_s are valoare negativă.

Pentru $0 < \Psi_s < \Psi_v$ în funcția F predomină al doilea termen și $Q_s \sim \Psi_s^{1/2}$, ceea ce corespunde unui strat de epuizare.

Pentru $\Psi_s > \Psi_v$, $Q_s \sim exp\left(\dfrac{q\Psi_s}{2K_B T} \right)$, ceea ce corespunde unui strat de inversiune.

În ceea ce privește valoarea potențialului de suprafață se găsește că:

$$V_s = -\frac{1}{2} \frac{Q_s^2}{\varepsilon q N_a} . \tag{8.21}$$

8.4 Conductivitatea electrică de suprafață

Pe suprafața unui cristal poate fi adusă sarcină în exces dacă se folosește eșantionul cristalin ca o armătură a unui condensator la bornele căruia se aplică o tensiune

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

electrică. Dacă eșantionul este un metal, sarcina care apare se localizează pe suprafața acestuia, iar dacă eșantionul este un semiconductor sau un dielectric sarcina se distribuie între nivelurile de suprafață și stratul de lângă suprafață. Această din urmă sarcină, spre deosebire de sarcina imobilă de pe nivelurile de suprafață, contribuie la conductibilitatea probei.

Stratul de lângă suprafață al unui cristal are o altă conductivitate electrică decât restul eșantionului, pe de o parte datorită cantității de sarcină diferită ce participă la conducție, iar pe de altă parte, datorită eventual unor mobilități diferite. De asemenea, tipul de conducție poate fi uneori diferit în stratul superficial față de volumul eșantionului – cazul stratului de inversie.

Pentru conductivitatea electrică a stratului de lângă suprafață se scrie:

$$\sigma_s = q(\mu_{ns}\Delta n + \mu_{ps}\Delta p)\,, \tag{8.22}$$

unde μ_{ns} și μ_{ps} reprezintă mobilitățile electronilor și respectiv, golurilor în stratul de lângă suprafață. Concentrațiile purtătorilor în exces din stratul superficial, al electronilor Δn și al golurilor Δp, pentru un semiconductor de tip p, sunt date de relațiile:

$$\begin{cases} \Delta n_p = n_{p0}\int_0^\infty (e^{\delta\Psi} - 1)\,dx \\ \Delta p_p = p_{p0}\int_0^\infty (e^{-\delta\Psi} - 1)\,dx \end{cases}, \tag{8.23}$$

x fiind distanța măsurată de la suprafața eșantionului către interiorul acestuia.

Conductivitatea stratului de lângă suprafață depinde de tipul acestui strat. Dacă, de exemplu, la un semiconductor de tip n se formează un strat de acumulare, datorită existenței unor stări de suprafață donoare (Fig. 8.7b) atunci $\sigma_s > \sigma_v$. Când la suprafața semiconductorului de tip n există stări acceptoare atunci pot apare următoarele situații:

– pentru o concentrație mică a stărilor de suprafață, $\sigma_s < \sigma_v$;

– pentru o concentrație mare a stărilor de suprafață se formează un strat de epuizare și de asemenea, $\sigma_s < \sigma_v$;

– pentru o anumită concentrație a stărilor de suprafață este posibil să se formeze un strat de inversiune și atunci se schimbă tipul de conductibilitate, astfel încât σ_s devine mai mare ca $\sigma_v(\sigma_s > \sigma_v)$. Consideratii analoage se pot face și pentru un semiconductor de tip p.

Determinând pe sigma sub s se poate determina potențialul stărilor de suprafață, Ψ_s, precum și sarcina Q_s din stratul de lângă suprafață. Sarcina totală indusă, peunitatea de arie a esantionului, este: $Q = CU_a$, unde U_a este tensiunea aplicată pe plăcile condensatorului pe unitatea de arie, mărime ce se poate determina experi-

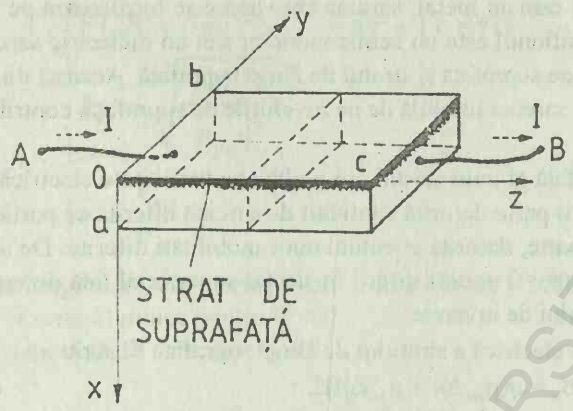


Fig. 8.8
Eșantion semiconductor cu strat de suprafață, pareurs de curentul I

mental. Astfel, se poate determina sarcina Q_{ss} de pe stările de suprafață:

$$Q_{ss}=Q-Q_s\,, \quad (8.24)$$

sarcină imobilă, care nu contribuie la conductivitatea de suprafață, σ_s. Din dependența lui Q_{ss} de potențialul de suprafață, Ψ_s, se poate determina poziția nivelurilor de suprafață și densitatea acestora.

Să considerăm o plăcuță semiconductoare paralelipipedică de dimensiuni a,b,c (Fig. 8.8) prin care circulă curentul I în direcția z. Printr-o secțiune transversală ($z = ct.$) curentul se poate scrie:

$$I = I_z = \int_0^a\int_0^b \sigma(x,y)\,\mathscr{E}(x,y)\,dxdy\,, \quad (8.25)$$

Presupunând că variația conductivității se datorește doar stratului de suprafață, adică $\sigma(x,y) = \sigma(x)$ și că intensitatea câmpului electric este constantă

$$I = b\mathscr{E}\int_0^a \sigma(x)\,dx\,. \quad (8.26)$$

Conductanța eșantionului semiconductor va fi:

$$G = \frac{I}{c\mathscr{E}} = \frac{b}{c}\int_0^a \sigma(x)\,dx\,. \quad (8.27)$$

Mărimea $g = \int_0^a \sigma(x)\,dx$ o numim conductanță specifică și se măsoară în megaohmi, σ măsurându-se în megaohmi/metru.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diferența:

$$g_s = g - g_v = \int_0^a (\sigma - \sigma_v)\, dx - \int_0^\infty (\sigma_s - \sigma_v)\, dx\,, \qquad (8.28)$$

se numește conductanță de suprafață, σ_v fiind conductivitatea de volum. Conductanța de suprafață este o măsură a efectului stărilor de suprafață asupra conductivității electrice a semiconductorului.

Conductivitatea de suprafață se mai poate scrie:

$$g_s = q\int_0^\infty \mu_{ps}(p - p_v)\, dx + q\int_0^\infty \mu_{ns}(n - n_v)\, dx = q\mu_{ps}(\Delta p + b_s \Delta n)\,, \qquad (8.29)$$

unde s-a notat, $b_s = \mu_{ns}/\mu_{ps}$. Conform relației (8.23) pentru un semiconductor de tip p vom avea:

$$g_{ps} = q\mu_{ps}(\Delta p_p + b_s \Delta n_p) = q\mu_{ps}\left[p_{p0}\int_0^\infty (e^{-\delta\Psi} - 1)\, dx + b_s n_{p0}\int_0^\infty (e^{\delta\Psi} - 1)\, dx\right], \qquad (8.30)$$

unde pentru $x = 0$, $\Psi = \Psi_s$ și pentru $x = \infty$, $\Psi = \Psi_v$.

În general,

$$g_s = q\mu_{ps} n_i L_D \pm G(\Psi_s, \Psi_v) \pm \pm b_s(-\Psi_s, -\Psi_v)\,, \qquad (8.31)$$

unde semnul + se ia pentru $\Psi_s > \Psi_v$, iar semnul – pentru $\Psi_s < \Psi_v$.

În figura 8.9 se reprezintă variația conductanței de suprafață, G_s, funcție de potențialul normat de suprafață Ψ_s. S-a presupus $\mu_{ps} = \mu_p$, $b_s = b$ și $T = 300$ K; $\lambda = p_v/n_v$. S-a considerat cazul *Ge-n* cu $\lambda < 1$.

Pentru $V_s = q\Psi_s < 0$, concentrația electronilor înstratul de suprafață începe să scadă până se formează un strat de epuizare, apoi încep să apară goluri mobile ceea ce duce la formarea unui strat de inversiune. De aceea, scăderea potențialului supra-

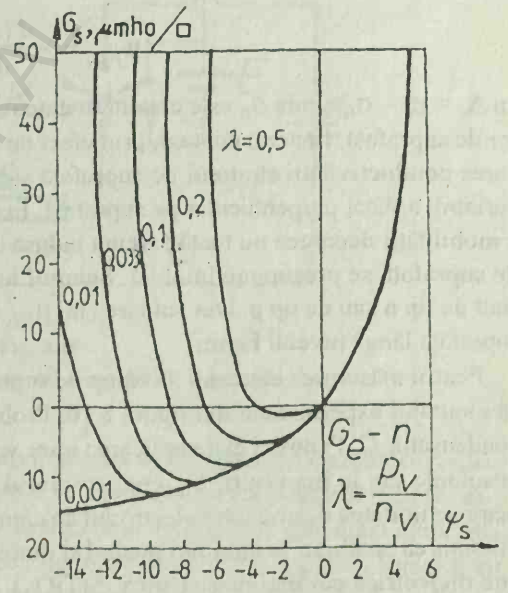


Fig. 8.9
Dependența conductivității de suprafață de Ψ_s, pentru *Ge-n*

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

feței este însoțită de o scădere a lui G_s, trecerea printr-un minim și apoi crește. La $V_s = 0$, $G_s = 0$, proprietățile stratului de suprafață confundându-se cu cele de volum. Experimental se utilizează plăcuțe semiconductoare subțiri, astfel dimensionate, încât să crească rolul stratului de suprafață în raport cu volumul.

8.5 Efectul de câmp la suprafață

Experiențele făcute pe Ge și Si, ca și pe alte materiale semiconductoare, au arătat că aplicarea unui câmp electric continuu nu modifică practic conductivitatea probei, ceea ce dovedește că aproape întreaga sarcină indusă este captată pe nivelurile de suprafață iar volumul este ecranat. Ecranarea are loc atât pentru o polarizare cât și pentru cealaltă (inversă), ceea ce indică prezența unui număr mare de stări de suprafață atât donoare cât și acceptoare ($10^{14} \div 10^{15}$ cm^{-2}). De aceea, pentru studiul stărilor de suprafață se folosește, de obicei, metoda câmpului variabil. Această metodă constă în măsurarea variației diferențiale a conductivității superficiale în funcție de sarcina diferențială de pe plăcile unui condensator, la care o armătură o constituie eșantionul de studiat. Se definește în acest caz o mobilitate de efect de câmp a purtătorilor de sarcină

$$\mu_{FE} = -\frac{d(\Delta\sigma)}{dQ}, \tag{8.32}$$

cu $\Delta_s = \sigma_s - \sigma_0$, unde σ_0 este conductivitatea stratului de suprafață în absența stărilor de suprafață. În acest context, prin efect de câmp la suprafață se înțelege modificarea conductivității stratului de suprafață sub acțiunea unui câmp electric extern variabil, aplicat perpendicular pe suprafață. Ecuația (8.32) nu dă valoarea adevărată a mobilității deoarece nu toată sarcina indusă este mobilă: sarcina Q_{ss} de pe stările de suprafață se presupune imobilă. Semnul lui μ_{FE} arată dacă stările de suprafață sunt de tip n sau de tip p. Din valoarea lui μ_{FE} se poate estima densitatea de stări de suprafață lângă nivelul Fermi.

Pentru măsurarea efectului de câmp de suprafață la semnal alternativ, se utilizează montajul experimental din figura 8.10. Proba de studiat constituie armătura unui condensator C. Pentru a evita aplicarea unor valori excesiv de mari ale tensiunii sinusoidale sau în impulsuri, U_a, condensatorul de măsură trebuie să aibă capacitate mare pe unitatea de arie între electrodul de câmp și probă. Aceasta se realizează prin micșorarea spațiului la minimul posibil și umplerea lui cu un material cu permitivitate dielectrică cât mai mare (mica, $SrTiO_3$). Tensiunea variabilă U_a produce un câmp electric normal pe suprafața probei care este înseriată cu un rezistor de sarcină R_s. Montajul în punte este utilizat pentru micșorarea influenței curentului de depla-

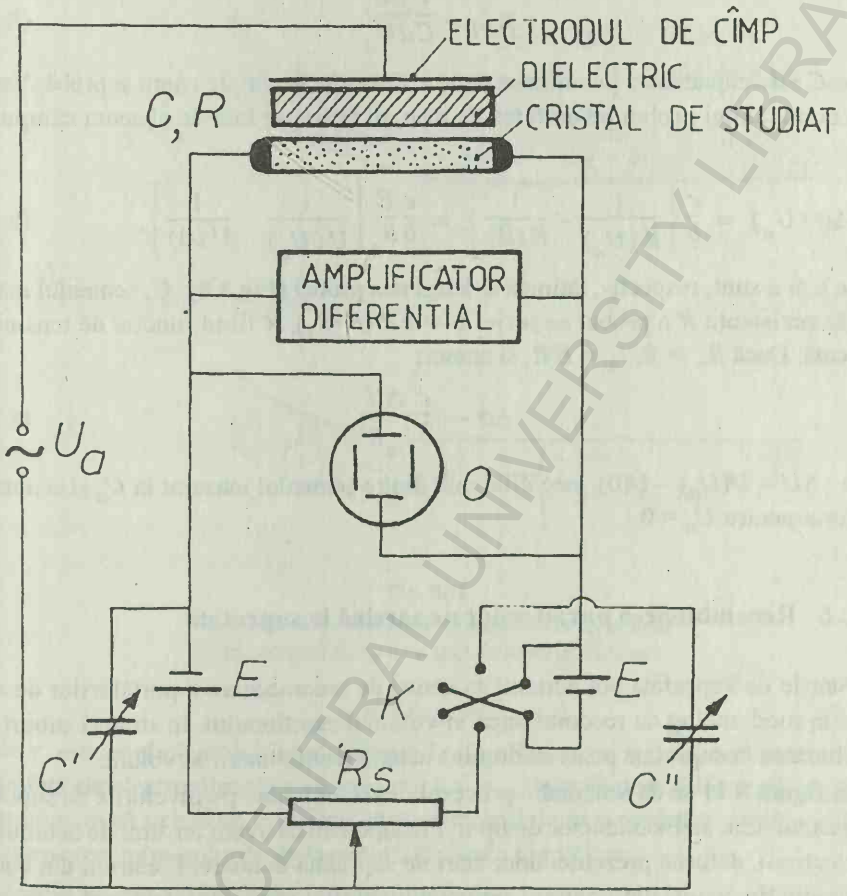


Fig. 8.10
Montaj pentru studiul experimental al mobilității de efect de câmp

sare asupra semnalului de măsurat. Inițial puntea se echilibrează cu ajutorul rezistenței R_s și al capacităților C' și C'', astfel ca semnalul pe oscilograful 0 să fie minim; în acest caz curentul de deplasare se distribuie uniform pe cele două intrări ale amplificatorului diferențial și prin circuit nu trece curent. Prin cuplarea sursei E cu ajutorul întrerupătorului K, prin circuit trece curent și se măsoară pe oscilograf semnalul datorat efectului de câmp. Mobilitatea de efect de câmp de suprafață se determină din relația:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mu_{FE} \sim \frac{1}{C}\frac{d\sigma}{dU_a}, \tag{8.33}$$

unde C este capacitatea pe unitatea de arie între electrodul de câmp și probă. Variația conductanței probei pe unitatea de arie, în prezența față de absența câmpului, este:

$$\Delta\sigma(U_a) = \frac{c}{b}\left\{\frac{1}{R(U_a)} - \frac{1}{R(0)}\right\} = \frac{c}{b}\frac{E}{R_s}\left\{\frac{1}{U(U_a)} - \frac{1}{U(0)}\right\}, \tag{8.34}$$

unde b și c sunt, respectiv, lățimea și lungimea probei (Fig.8.8); U, semnalul măsurat pe rezistența R a probei se scrie: $U = ER/(R+R_s)$, R fiind funcție de tensiunea aplicată. Dacă $R_s \gg R$, $I_m \approx E/R_s$ și atunci:

$$\Delta\sigma \sim -\frac{c}{b}\frac{\Delta U}{I_m R^2}, \tag{8.35}$$

unde: $\Delta U = U(U_a) - U(0)$, este diferența dintre semnalul măsurat la U_a și semnalul măsurat pentru $U_a = 0$.

8.6 Recombinarea purtătorilor de sarcină la suprafață

Stările de suprafață pot acționa ca centri de recombinare a purtătorilor de sarcină, în mod analog cu recombinarea în volumul eșantionului. În straturi subțiri recombinarea la suprafață poate să domine asupra recombinării în volum.

În figura 8.11 se dă schematic procesul de recombinare pe nivelurile de suprafață în cazul unui semiconductor de tip n. Presupunem că avem un strat de acumulare de electroni, datorită prezenței unor stări de suprafață donoare. Electroni din banda de conducție, veniți din volumul semiconductorului către suprafață, pot să recombine cu goluri din banda de valență prin intermediul stărilor de suprafață E_s.

Prezența recombinării la suprafață conduce la apariția unui flux de purtători orientat cătresuprafață. Dacă suprafața nu este în contact cu un conductor, atunci curentul net prin aceasta este egal cu zero.

Fie r_s numărul de purtători care recombină în unitatea de timp pe unitatea de suprafață, adică rata de recombinare la suprafață, iar j_n și j_p densitățile curenților de electroni și, respectiv, de goluri, orientați perpendicular pe suprafață. Se poate scrie:

$$r_s = -\frac{1}{q}j_p = \frac{1}{q}j_n. \tag{8.36}$$

Prin analogie cu relația ce descrie recombinarea în volum, se poate scrie:

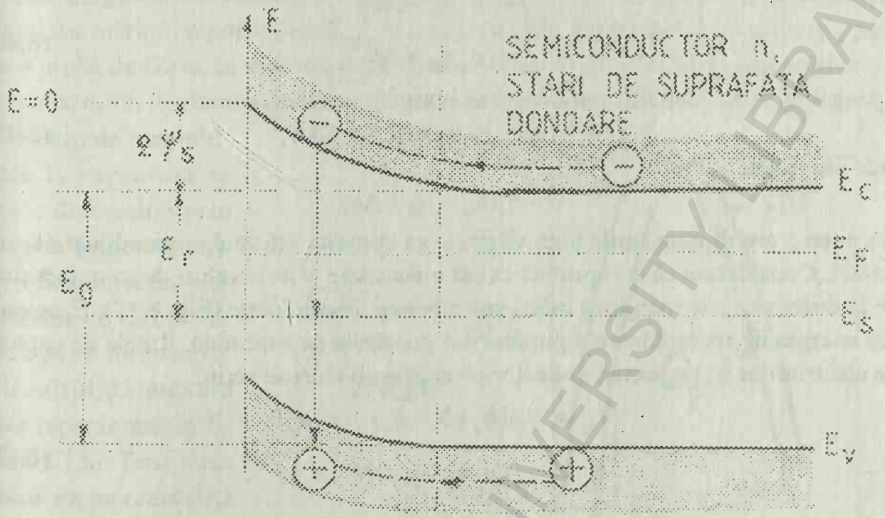


Fig. 8.11
Recombinarea pe nivelurile de suprafață în cazul unui semiconductor de tip n cu stări de suprafață donoare

$$r_s = \gamma_s(n_s p_s - n_{os} p_{os}), \tag{8.37}$$

unde γ_s este coeficientul de recombinare la suprafață, n_s și p_s sunt concentrațiile la suprafață ale electronilor și golurilor, iar n_{os} și p_{os}, valorile de echilibru ale acestora. Presupunem că există un echilibru între electronii de la suprafață și cei din volum, de asemenea, între golurile de la suprafață și cele din volum.

Pentru un semiconductor de tip p vom avea:

$$\begin{cases} n_s = n e^{\delta\Psi_s} \\ p_s = p e^{-\delta\Psi_s}, \end{cases} \tag{8.38}$$

unde n și p sunt concentrațiile purtătorilor de sarcină din volumul semiconductorului. Ecuația (8.37) devine:

$$r_s = \gamma_s(n \cdot p - n_0 \cdot p_0), \tag{8.39}$$

presupunând $n_{os} = n_0$ și $p_{os} = p_0$, n_0 și p_0 fiind concentrațiile de echilibru ale purtătorilor în volumul semiconductorului.

Notând

$$\begin{cases} n = n_0 + \Delta n \\ p = p_0 + \Delta p \end{cases}, \tag{8.40}$$

și pentru $\Delta_n = \Delta_p$ (condiții staționare) se obține:

$$r_s = \gamma_s(n_0 + p_0 + \Delta n)\Delta n = S\Delta n\,, \tag{8.41}$$

unde am notat:

$$S = \gamma_s(n_0 + p_0 + \Delta n)\,.$$

Mărimea S are dimensiunile unei viteze și se numește viteză de recombinare la suprafață. Considerăm că la suprafață există o densitate N de niveluri de suprafață situate la distanța E_r de marginea inferioară a benzii de conducție (Fig. 8.11); E_r semnifică energia de recombinare a purtătorilor pe stările de suprafață. Ratele de captură ale electronilor și, respectiv, golurilor pe aceste niveluri se scriu:

$$\begin{cases} r_n = \gamma_n [n_s (N - n_r) - n_1 n_r] \\ r_p = \gamma_p [p_s n_r - p_1 (N - n_r)] \end{cases}, \tag{8.42}$$

unde γ_n și γ_p sunt coeficienții de captură ale electronilor și, respectiv, golurilor, iar n_r este concentrația electronilor existenți inițial pe stările de suprafață. Totodată,

$$\begin{cases} n_1 = N\exp\left(-\dfrac{E_r}{K_B T}\right) \\ p_1 = N\exp\left(-\dfrac{E_g - E_r}{K_B T}\right) \end{cases}, \tag{8.43}$$

reprezintă concentrațiile electronilor, respectiv, golurilor pe stările de suprafață ca urmare a procesului de recombinare.

În condiții staționare, $r_n = r_p$ și se obține:

$$r_s = \frac{N\gamma_n\gamma_p (p_n - p_o n_o)}{\gamma_n (n_s + n_1) + \gamma_p (p_s + p_1)}\,, \tag{8.44}$$

unde n_s și p_s sunt date de relația (8.38). Comparând relația (8.44) cu relația (8.41) rezultă pentru viteza de recombinare la suprafață:

$$S = N\gamma_n\gamma_p \frac{n_o + p_o + \Delta n}{n_1\gamma_n + p_1\gamma_p + n\gamma_n e^{\frac{\delta\Psi_s}{}} + p\gamma_p e^{-\delta\Psi_s}}\,. \tag{8.45}$$

Se observă că, viteza de recombinare la suprafață depinde de valoarea Ψ_s a potențialului de suprafață și de concentrația purtătorilor în exces Δn. Pentru concentrații mici ale purtătorilor în exces S nu depinde de Δn. Viteza de recombinare la su-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

prafață atinge valoarea maximă, S_{max}, pentru $n_s\gamma_n = p_s\gamma_p$. În figura 8.12 se reprezintă variația mărimii raportului S/S_{max} în funcție de $\delta\Psi_s$ (la temperatura camerei) pentru o probă de *Ge-n*, în vid, respectiv în atmosferă de oxigen. Influența atmosferei se traduce prin deplasarea maximului variației.

Viteza de recombinare la suprafață se poate determina prin metoda fotoconducției, adică, injecția purtătorilor de sarcină se face prin iluminare. Circuitul de măsură este reprezentat în figura 8.13a. Tensiunea măsurată pe rezistența $R(U_R)$, în serie cu proba și generatorul de tensiune continuă aplicată U_a, se aplică pe plăcile verticale ale unui osciloscop O. U_R este direct proporțională cu variația conductanței probei ΔG.

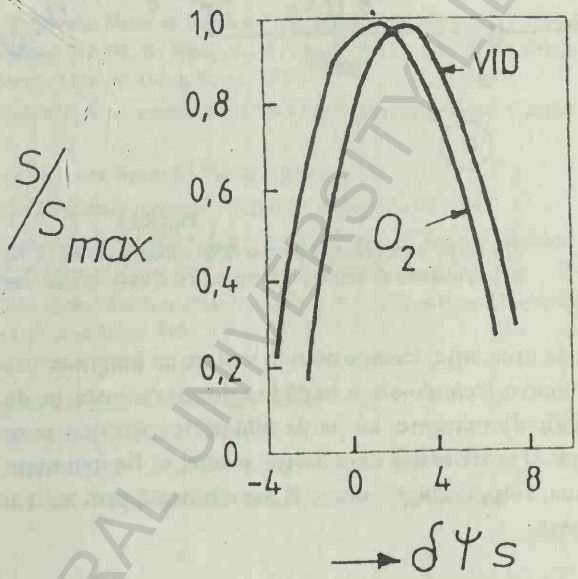


Fig. 8.12
Dependența raportului S/S_{max} funcție de $\delta\Psi_s$ pentru *Ge-n*

Dacă se iradiază proba cu lumină în pulsuri atunci pentru porțiunea de cădere a fotoconducției (Fig. 8.13b)

$$\Delta G = (\Delta G)_0 \exp(-t/\tau_{ef}), \tag{8.46}$$

cu

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau} + \frac{2S}{d},$$

unde d este grosimea probei, $(\Delta G)_0$ este conductanța în stare staționară, iar τ este timpul de viață al purtătorilor de sarcină în volum. Din curba $U_R = f(t)$ se poate determina la osciloscop τ_{ef}. În expresia lui τ_{ef} intră două necunoscute: τ și S. Se fac măsurători de τ_{ef} pe două probe din același material cu aceeași stare a suprafeței dar de grosimi diferite. Se obțin astfel două ecuații de unde se determină τ și S. Ca mă-

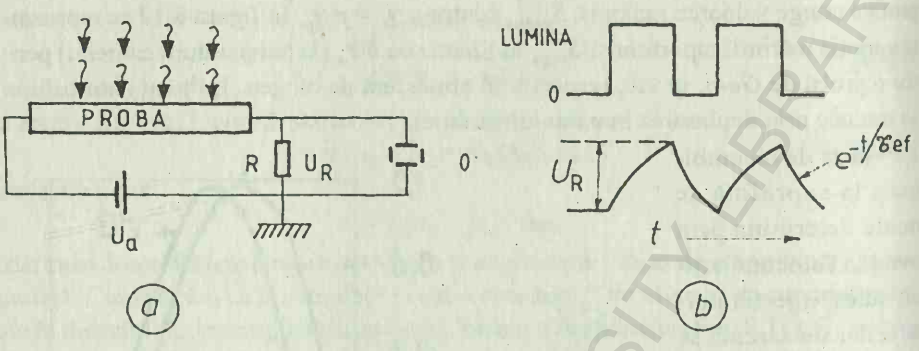


Fig. 8.13

a) Montaj experimental pentru determinarea vitezei de recombinare la suprafață;
b) Impulsurile de lumină și tensiunea datorată variației conductanței la iluminare.

sură de precauție, trebuie avut în vedere ca lungimea probei să fie suficient de mare, iluminarea făcându-se pe toată lungimea. Aceasta, pe de o parte, pentru a se elimina efectele de margine, iar pe de altă parte, pentru a se realiza condiția ca timpul de tranzit al purtătorilor de-a lungul probei să fie mai mare ca timpul de viață. De asemenea, fotoconducția poate fi sensibilizată prin activarea suprafeței, în atmosferă gazoasă.

BIBLIOGRAFIE

1. CARDONA, M., FULDE, P., QUEISSER, H.J., von KLITZING, K., eds., *Solid State Science, Vol.59: Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1985

2. CONSTANTINESCU, C., GLODEANU, A., *Stări locale în semiconductori*, Edit. Academiei, 1967

3. DASCALU, D., *Electronic Pocesses in Unipolar Solid State Devices*, Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent; Edit. Academiei, București, 1977

4. DASCALU, D., BREZEANU, GH., DAN, P.AL., *Contactul metal-semiconductor în microelectronică*, Edit. Academiei, 1988

5. DAVISON, S.G., LEVINE, J.D., "Surface States", Solid State Physics, 25 (1970)1

6. DAVÎDOV, A.S., *Teoria corpului solid*, Edit. Științifica și Enciclopedică, București, 1982

7. DIMA, I., LICEA, I., *Fenomene fotoelectrice în semiconductori și aplicații*, Edit. Academiei, București, 1980

8. DOLOCAN, V., *Fizica joncțiunilor cu semiconductoare*, Edit. Academiei, București, 1982

BCU IAȘI CONTRACT UNIVERSITY LIBRARY

9. DOLOCAN, V., *Fenomene de tunelare și aplicații*, Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1989

10. DRAGĂNESCU, M., *Electronica corpului solid*, Edit. Tehnică, București, 1972

11. FRANKL, D., *Electrical Properties of Semiconductor Surfaces*, Pergamon Press, New York, 1967

12. HARMANN, D.R., APPELBAUM, J.A., Phys. Rev. Letters, 32(1974)255

13. HIMPSEL, F.J., "Unoccupied Electronic States at Surfaces", în *Surfaces Physics and Related Topics*, editors F-J. Yang, G.-J. Ni, X. Wang, K-M. Zhang and D. Lu, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1991;

14. LANDSBERG, P.T., *Recombination in Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992) Chap. 2

15. MIZEL, V., OWEN, D., *Surface Phonons*, Springer-Verlag, Berlin, 1991

16. MÖNCH, W., *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1993

17. NORTHRUP, J., "Adatom Energetics and Surface States", în *The Physics of Semiconductors*, Vol. I, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1987

18. SCHRIEFFER, J.R., în *Semiconductor Surface Physics*, editor R.A. Kingstron, University of Pennsylvania Press, Phyladelphia, 1957

19. SHOCKLEY, W., Phys. Rev., 56(1939)317

20. SZE, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1981

21. TAMM, I., Zeitschr. Phys., 76(1932)849; J.E.T.F., 3(1933)34

22. WANG, S., *Solid State Electronics*, McGraw-Hill, New York, 1966

23. ZANGWILL, A., *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ADSORBȚIA LA SUPRAFAȚA CORPURILOR SOLIDE

CAPITOLUL 9

9.1 Caracteristici generale ale procesului de adsorbție

Procesul de creștere a concentrației unei substanțe la suprafața de separație a fazelor se numește **sorbție**. Pe suprafața sorbantului se acumulează sorbitul; când procesul se produce numai în stratul superficial el se numește **adsorbție**, iar când creșterea concentrației substanței sorbite se produce în volumul sorbantului procesul se numește **absorbție**. Fenomenul reversibil sorbției se numește **desorbție**. Cantitatea de substanță sorbită raportată la masa sorbantului sau la suprafața lui se numește **coeficient de sorbție** Γ și se exprimă în cm^3/g sau g/cm^2. Sorbția fiind un fenomen exoterm, căldura degajată variază în funcție de tipul sorbției și este de ordinul a 2-25 kJ/mol; totodată, fiind un proces exoterm, creșterea temperaturii micșorează sorbția [1,2].

Pe suprafața solidelor are loc întotdeauna o adsorbție pozitivă a gazelor sau a vaporilor. Fenomenul se explică prin existența câmpurilor de forță ale elementelor structurale ale suprafeței (ioni și electroni) care dau interacțiuni de tip Van der Waals cu moleculele de gaz. Dacă moleculele gazului nu sunt polare, interacțiunea se produce prin forțele de dispersie London și forțele de inducție. Când moleculele gazului sunt dipoli permanenți, mai intervine și efectul de orientare. În toate aceste cazuri, structura internă a moleculelor de gaz fixate pe suprafața solidului nu se modifică. Acțiunea forțelor intermoleculare poate fi considerată exclusiv de natură fizică, adsorbția produsă fiind o **adsorbție fizică (fizisorbție)**.

Dacă legăturile din moleculele de gaz se modifică în urma interacțiunii cu suprafața adsorbantului, **adsorbția** se numește **chimică** (chemisorbție). În unele cazuri, modificarea este atât de profundă, încât moleculele simple biatomice sunt legate de suprafață după o scindare în atomi, de exemplu, chemisorbția hidrogenului pe suprafața metalelor.

Între adsorbția fizică și cea chimică nu se poate face întotdeauna o deosebire netă. Pentru delimitarea lor Lennard-Jones [3] propune să se studieze variația energiei potențiale a moleculelor adsorbite în funcție de distanța dintre acestea și suprafața solidului (fig. 9.1).

În cazul adsorbției fizice (Fig. 9.1, curba F), energia potențială minimă, ΔH_f, reprezintă energia de adsorbție fizică și corespunde cu căldura degajată în acest proces, fiind de ordinul de mărime al căldurii de lichefiere a gazului respectiv.

În cazul adsorbției chimice (curba C, fig. 9.1) se constată existența unui minim mai pronunțat al energiei potențiale, ΔH_c, la o distanță adsorbit-adsorbant mai mică (cca.1,5-3 Å) față de cazul adsorbției fizice (cca. 3-4 Å). ΔH_c reprezintă tocmai energia de adsorbție chimică egală cu căldura de adsorbție chimică. Energia E_a corespunzătoare punctului de intersecție al curbelor de potențial F și C reprezintă bariera de potențial care trebuie învinsă pentru ca să aibă loc chemisorbția, fiind, prin urmare, energia de activare a chemisorbției.

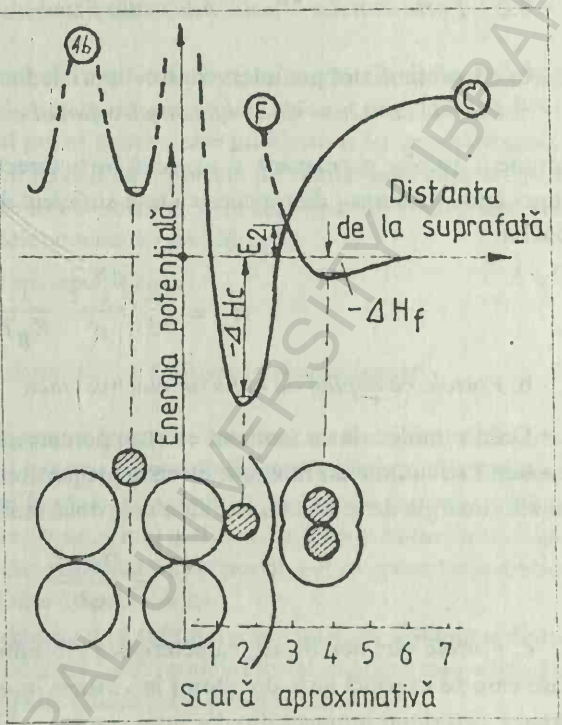


Fig. 9.1
Variația energiei potențiale a moleculelor adsorbite și adsorbite cu distanța de la suprafața

În unele cazuri, moleculele gazului pot pătrunde în volumul solidului, fiind absorbite de acesta. Minimul energiei potențiale se va situa în intervalele determinate de periodicitatea rețelei cristaline (fig. 9.1, curba Ab), având valoare pozitivă dacă absorbția este endotermică și negativă dacă absorbția este exotermică.

9.2 Forțe efective de legătură ale atomilor și moleculelor la adsorbția pe suprafețele solidelor

În funcție de natura procesului de adsorbție, se pot distinge trei tipuri limită de forțe de legătură: forțe Van der Waals, forțe de schimb (homopolare), forțe electrostatice Coulomb (heteropolare).

9.2.1 *Forțe Van der Waals. Adsorbția fizică*

În adsorbția fizică pot interveni trei tipuri de forțe Van der Waals [4].

a. *Forțele care intervin în efectul direcțional* provin din faptul că moleculele cu moment dipolar permanent $\vec{p}$ exercită forțe direcționale asupra altor molecule atunci când distanța r dintre acestea este suficient de mică. Energia de schimb va fi dată de

$$E_1 = -\frac{2}{3}\frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}\frac{1}{K_B T}. \tag{9.1}$$

b. *Forțele ce depind de inducția electrostatică*

Dacă o moleculă cu moment electric permanent $\vec{p}$ se apropie de una neutră, acesteia i se induce un moment electric proporțional cu polarizabilitatea α a celei dintâi. Energia de interacțiune dintre cele două molecule situate la distanța r va fi:

$$E_2 = \frac{2\alpha p^2}{r^6}. \tag{9.2}$$

c. *Forțele Van der Waals*, caracteristice efectului de dispersie, sunt forțele dipolare care se exercită între doi atomi în virtutea momentelor lor dipolare tranzitorii. Apare, astfel, un moment dipolar între sarcina nucleară pozitivă a atomului și centrul de masă al sarcinii electronice, a cărui mărime și direcție se va modifica periodic. Dacă un atom cu un astfel de moment dipolar se găsește în câmpul unui alt dipol atomic, rezultă un dipol indus adițional al cărui moment urmărește variația periodică a dipolului inductor. Aceste mici perturbații ale vibrațiilor electronice vor fi tratate prin analogie cu un efect de dispersie. Conform lui London, energia de interacțiune caracteristică forțelor de dispersie este invers proporțională cu r^6:

$$E_3 = \frac{C}{r^6};\ C = -\frac{3}{2}\alpha_1\alpha_2\frac{E_{i1}E_{i2}}{E_{i1}+E_{i2}}, \tag{9.3}$$

unde E_{i1}, E_{i2} sunt energiile de ionizare ale atomilor 1 și 2, iar α_1, α_2 sunt polarizabilitățile lor.

Adsorbția Van der Waals depinde puternic de heterogenitatea fizică a suprafeței. Forțele de legătură pentru adatomii adsorbiți în denivelări ale suprafeței sunt mult mai mari decât acelea pentru adatomii de pe o suprafață netedă. Forțele Van der Waals sunt foarte slabe pentru adatomii fixați pe margini și colțuri (fig. 6.1).

9.2.2 *Forțe de schimb. Chemisorbția slabă*

Chemisorbția slabă se caracterizează prin aceea că, în contrast cu adsorbția Van der Waals, învelișul electronic al adatomului poate penetra suprafața solidului [5]. Atât adsorbantul cât și adsorbitul pot să cedeze câte un electron cu spin neîmperecheat pentru a se forma un orbital de legătură. Forțele de interacțiune care intervin sunt forțe de schimb, homopolare sau covalente, și au fost descrise cuantomecanic de Heitler și London pentru modelul moleculei de hidrogen:

$$E_4 = E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{schimb}} \,. \tag{9.4}$$

9.2.3 *Forțe electrostatice (heteropolare). Chemisorbția puternică*

Forțele de legătură heteropolare sunt legate de trasferul unui electron de la adatom la solidul adsorbant și invers. În urma acestui transfer electronic se formează un strat de ioni pe suprafață. Acesta la rândul lui, induce un strat de sarcină opusă în substratul adsorbant (forțe Coulomb imagine) astfel că se formează un strat dublu electric. În plus, dacă suprafața este suficient de acoperită, pot să apară forțe adiționale ca rezultat al interacțiunii dintre adionii vecini.

Presupunând că gradul de acoperire θ al suprafeței este mic, că distanța d dintre adion și suprafață este suficient de mare încât modelul forței imagine este valabil și că suprafața este omogenă, energia de interacțiune poate fi scrisă ca:

$$E_5^{(+)} = -(E_i - \phi) + \frac{e^2}{4d} \,, \tag{9.5 a}$$

dacă adsorbantul este un acceptor de electroni. Dacă adsorbantul este un donor de electroni, energia de interacțiune va fi:

$$E_5^{(-)} = (\chi - \phi) + \frac{e^2}{4d} \,, \tag{9.5 b}$$

unde χ este afinitatea electronică a adsorbantului.

Forțele de legătură heteropolare sunt efective, de exemplu, în adsorbția metalelor alcaline și alcalinopământoase pe suprafețele unor metale ca W, Mo și Pt.

Între o moleculă polară (de exemplu CO), de moment dipolar $\vec{p}$ și suprafața unui solid se exercită o forță de atracție echivalentă cu forța de interacțiune dintre doi dipoli de semn opus. Cel de-al doilea dipol este imaginea în oglindă, față de suprafață, a primului. Energia de interacțiune dipol-dipol, utilizând conceptul forței imagine, se poate scrie:

$$E_6 = -\frac{p^2}{16r^3}(1 + \cos\beta) \,, \tag{9.6}$$

unde β este unghiul pe care-l formează dipolul cu normala la suprafață. Dacă se ia în considerație și posibilitatea ca molecula dipolară adsorbită să fie polarizată și de câmpul suprafeței solidului (câmpul dipolului imagine), pentru energia de interacțiune se poate scrie:

$$E_6' = -\frac{p^2}{8r^3}\left[\frac{2}{1-(\alpha/4r^3)}\cos^2\beta + \frac{1}{1-(\alpha/8r^3)}\sin^2\beta\right], \qquad (9.7)$$

α fiind polarizabilitatea moleculei adsorbite.

Valoarea calculată a energiei dipolare din (9.7) este de aproximativ 30-40% mai mare decât aceea calculată din (9.6) și concordă mai bine cu valorile experimentale.

9.3 Termodinamica adsorbției de echilibru

În procesele de adsorbție (fizică), gradul de acoperire (θ) a suprafeței la echilibru este o funcție continuă de presiunea gazului și temperatură, între moleculele gazoase adsorbite și cele din faza gazoasă producându-se un echilibru dinamic (adsorbție-desorbție) similar cu acela din procesele de condensare-vaporizare. Echilibrul se stabilește când vitezele celor două procese (adsorbție și desorbție) sunt egale. Energia totală necesară desorbției, E_d, va fi egală cu:

$$E_d = -\Delta H_{ch} + E_a, \qquad (9.8)$$

unde $(-\Delta H_{ch})$ este energia de adsorbție, iar E_a energia de activare (fig. 9.1).

Condiția de echilibru termodinamic al proceselor adsorbție-desorbție se poate scrie [4]:

$$\mu_a \quad \mu_g \quad 0 \qquad (9.9)$$

în care μ_a și μ_g sunt potențialele chimice ale moleculelor de gaz adsorbite și a celor din fază gazoasă.

9.3.1 *Ecuația de stare a adsorbției. Izotermele Langmuir*

La echilibru termodinamic, coeficientul de adsorbție Γ este o funcție univocă de temperatura T și presiunea p a gazului [6]:

$$\Gamma = f(p,T) \qquad \text{sau} \qquad H = const.f(p,T), \qquad (9.10)$$

unde Γ se mai numește și concentrație specifică (raportul dintre numărul total de moli adsorbiți și suprafața totală a adsorbantului), iar H este adsorbția specifică – raportul dintre numărul total de moli adsorbiți și masa totală a adsorbantului [1,4].

Pentru aprecierea cantitativă a fenomenelor de adsorbție, ecuația de stare (9.10) poate fi reprezentată menținându-se constante fie temperatura (izotermele de adsorbție), fie presiunea (izobarele de adsorbție) sau unind perechile de valori (p,T) corespunzătoare acelorași valori Γ sau H (izosterele de adsorbție). Izotermele de adsorbție ne dau variațiile cantităților de substanțe adsorbite în funcție de presiune, la o temperatură dată. Condiția termodinamică de echilibru (9.9) nu poate fi folosită pentru calculul coeficientului de adsorbție Γ la echilibru, deoarece nu se cunosc date direct asupravariației potențialului chimic al substanței adsorbite, în funcție de presiunea de echilibru a gazului, respectiv concentrația superficială.

Langmuir stabilește expresia izotermei de adsorbție plecând de la un model teoretic simplu care are la bază următoarele ipoteze:

– moleculele adsorbite sunt independente între ele, fiind legate numai în anumite locuri discrete (active) ale suprafeței – principiul independenței acțiunii moleculare în stratul de adsorbție;

– numărul locurilor active și al moleculelor capabile a fi adsorbite în aceste locuri sunt constante și egale cu o anumită valoare de saturație, atinsă când fiecărui loc îi corespunde o moleculă;

– moleculele legate de suprafață sunt imobile;

– moleculele adsorbite sunt întotdeauna în echilibru cinetic cu moleculele înconjurătoare neadsorbite;

– energiile moleculare sunt egale și constante pentru toate locurile.

Pentru starea de echilibru se poate scrie:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{1 + bp}, \tag{9.11}$$

unde Γ_{∞} este coeficientul de adsorbție pentru acoperirea maximă a suprafeței adsorbantului; b este o constantă care, teoretic poate fi calculată cu ajutorul expresiei:

$$\frac{1}{b} = \frac{k_d}{\sigma} (2\pi m K_B T)^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta H_{ch}}{RT}\right), \tag{9.12}$$

unde k_d este constanta vitezei de desorbție, σ – probabilitatea de ciocnire a moleculelor de gaz cu suprafața disponibilă de adsorbție (coeficientul de condensare) și m – masa moleculei de gaz. Ecuația Langmuir (9.11) dă rezultate bune în special în cazul adsorbției chimice sau în cazul adsorbției fizice, când se presupune că pe suprafața solidului se fixează un strat monomolecular [2].

9.3.2 *Călduri de adsorbție*

Căldura de adsorbție este unul din parametrii adsorbției, care poate fi măsurat direct. Căldura de adsorbție se poate exprima ca o diferență de entalpii și anume dife-

rența dintre entalpia gazului liber, care are o valoare constantă la o temperatură dată și entalpia gazului adsorbit, care este în funcție de gradul de acoperire al adsorbantului.

Căldura integrală de adsorbție, ΔH_i, este egală cu cantitatea de căldură ce este eliberată la echilibru de unitatea de suprafață pe care sunt adsorbite N molecule de gaz. Dacă E_g este energia per moleculă în fază gazoasă și E_a energia per moleculă adsorbită și dacă se presupune că nu se efectuează nici un lucru mecanic din exterior, atunci

$$\Delta H_{int} = \frac{N}{S}(E_g - E_a). \tag{9.13}$$

Căldura diferențială de adsorbție, ΔH_d, se folosește mai des și este dată de:

$$\Delta H_{d_{if}} = \left(\frac{\partial \Delta H_{int}}{\partial N}\right) = \frac{E_g - E_a}{S} - \frac{N}{S}\left(\frac{dE_a}{dN}\right)_T. \tag{9.14}$$

a. *Căldura de adsorbție pentru adsorbția fizică.* Müller a arătat că atunci când se aplică un câmp electric înalt $\vec{\mathscr{E}}$, (4-5) $\cdot 10^{10}$ V/m, unui emitor (cum ar fi un electrod vârf de W) se observă desorbția puternică a particulelor adsorbite. Constanta K a ratei desorbției ionice este [7]

$$K = \nu \exp\left[-\frac{\Delta H_i(\mathscr{E})}{K_B T}\right], \tag{9.15}$$

unde $\nu \approx 10^{13}$ s^{-1} și este de ordinul frecvenței maxime a fononului, iar $\Delta H_i(\mathscr{E})$ este căldura desorbției ionice dată de:

$$\begin{cases} \Delta H_i(\mathscr{E}) = \Delta H_i(0) - 3{,}8q^{3/2}\mathscr{E}^{1/2} \\ \Delta H_i(0) = \Delta H_a(0) + (E_i - \phi) \end{cases}, \tag{9.16}$$

cu: q – sarcina ionului desorbit; $\Delta H(0)$ – căldura de desorbție a atomului neutru (sau a moleculei) și în cazul adsorbției neactivate este egală cu căldura de adsorbție; E_i – energia de ionizare; ϕ – funcția de lucru a suprafeței; cantitatea $3{,}8q^{3/2}\mathscr{E}^{1/2}$ reprezintă termenul Schottky.

Căldura de adsorbție se poate obține reprezentând $\ln K = f(1/T)$ și din pantă se determină ΔH_i.

Experimental [8] s-a arătat că ecuația Müller (9.15) este valabilă numai pentru sisteme pentru care $(E_i - \phi)$ are o valoare pozitivă mică, așa cum este cazul unor compuși heteropolari electronegativi. În cazul în care $(E_i - \phi) \gg 0$, așa cum este

cazul adsorbției fizice a gazelor nobile pe suprafețe metalice, ecuația (9.15) poate fi înlocuită prin

$$K = \nu p(t) \exp\left[-\frac{\Delta H_i(\infty)}{K_B T}\right], \tag{9.17}$$

unde $p(t) = 1 - \exp(-t/\tau)$ reprezintă probabilitatea de ionizare în intervalul de timp t, iar τ este timpul mediu în care un electron al unui adatom tunelează prin bariera de potențial dintre adatom și suprafață. În tabelul 9.1 se dă căldura de adsorbție a argonului pe suprafața unor metale [3].

Tabelul 9.1 Căldura de adsorbție a argonului pe suprafața unor metale, ΔH (kJ/mol)

W	Ni	Cu	Fe	Pt	Ag
7,94	12,54	12,96	13,38	13,80	14,63

b. *Căldura de adsorbție pentru chemisorbția slabă.* Pentru calculul căldurii de adsorbție a unui complex solid-gaz (S-G) este indicat să se folosească [9] teoria transferului de sarcină și nu teoria legăturii de valență, pentru cazul când există o legătură covalentă.

Starea fundamentală a unui complex de adsorbție S-G este dată de o combinație lineară a funcțiilor de undă $\psi(S^0G^0)$ pentru starea nelegată și $\psi(S^-G^+)$ pentru starea legată, când s-a considerat că solidul adsorbant este un acceptor de electroni, adică

$$\psi(SG) = a\psi(S^0G^0) + b\psi(S^-G^+). \tag{9.18}$$

Punând condiția de maxim pentru coeficienții a și b, normalizând ecuația (9.18) și presupunând $\int\psi(S^0x^0)\psi(S^-G^+)d\tau = 0$, pentru căldura de adsorbție se găsește:

$$\Delta H = \frac{1}{2}\{-|E(S^-G^+) - E(S^0G^0)| + \sqrt{|e(S^-G^+) - E(S^0G^0)|^2 + 4\beta^2}\}. \tag{9.19}$$

Dacă adsorbantul este un acceptor de electroni, atunci se poate scrie:

$$E(S^-G^+) - E(S^0G^0) = (E_i - \phi) - \frac{e^2}{4r}, \tag{9.20}$$

unde E_i este energia de ionizare a gazului, ϕ este funcția de lucru a suprafeței solidului, iar termenul $e^2/4r$ reprezintă energia datorită forțelor imagine. Mărimea β este o integrală de interacțiune, caracteristică amestecului de rezonanță al funcțiilor de undă ale stării fundamentale și poate fi legată de potențialul de suprafață.

În ceea ce privește dependența căldurii de adsorbție de gradul de acoperire θ, s-a plecat de la modelul unui gaz electronic superficial bidimensional. Se găsește că

$$\Delta H = \frac{h^2\sigma_0}{4\pi m}\theta, \tag{9.21}$$

unde σ_0 este numărul atomilor adsorbiți într-un strat monoatomic. Experimental nu se observă o modificare așa rapidă, cum se indică în (9.21), deoarece nu s-a ținut cont de natura solidului adsorbant.

c. *Căldura de adsorbție pentru chemisorbția puternică.* Chemisorbția puternică poate fi observată în cazul impactului atomilor alcalini cu suprafețele metalelor refractare, când este predominantă legătura heteropolară. În cazul suprafețelor curate, căldura de adsorbție pentru chemisorbția puternică, care în cazul gazelor monoatomice este egală chiar cu energia de legătură a adionului pe suprafață, este formată din doi termeni. Primul termen se datorește transferului unui electron de la adatom la suprafață sau invers. Al doilea termen îl constituie lucrul forței imagine, datorită căreia adatomul ionizat este adus la distanțade echilibru r_0 de suprafața adsorbantului. Pe baza acestor considerente de electrostatică clasică, J.H De Boer [10] găsește pentru căldura de adsorbție ΔH, la grad de acoperire zero,

$$\Delta H = (\phi - I_i) + \frac{e^2}{4r_i}, \qquad (9.22)$$

unde r_i este raza adionului.

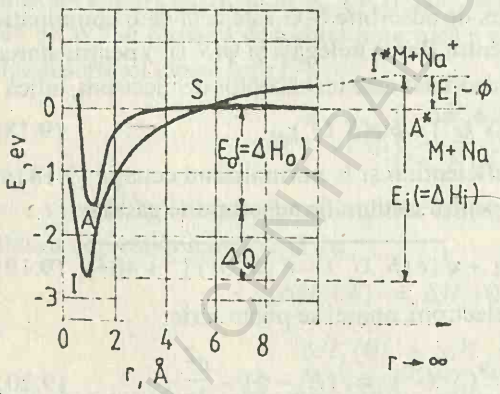


Fig. 9.2
Diagrama energiei potențiale pentru adsorbția atomilor de Na pe un metal

În fig. 9.2 se dă diagrama energiei potențiale pentru adsorbția atomilor și a ionilor de Na pe un metal. Dacă un atom de Na se apropie de suprafața unui metal, el va traversa bariera de potențial A^*SI și va fi adsorbit ca un ion, deoarece minimul energiei potențiale I pe "curba ionică" este mai jos decât A, minimul "curbei atomice". Departe de suprafață, $r \to \infty$, diferența dintre energiile celor două curbe este $(E_i - \phi)$.

Nu întotdeauna se poate considera distanța de echilibru r_0 ca fiind raza adionului r_i, cum s-a considerat în relația De Boer (9.22). Distanța r_0 poate fi calculată din potențialul de contact V_0,

$$V_0 = 4\pi\sigma e r_0, \qquad (9.23)$$

unde σ este numărul de locuri ocupate pe unitatea de arie. De exemplu, pentru K pe W, $r_0 \sim 2\, r_i$.

Căldura de absorbție depinde puternic de gradul de acoperire θ. Pentru a deduce dependența lui ΔH de θ se pleacă de la următorul model pentru stratul adsorbit: putem privi stratul dipolar format pe suprafață de cei σθ ioni ca o "crustă" paralelă la suprafață, separată de aceasta de un strat de grosime r_0 – distanța de echilibru de la adion la suprafață. Pentru căldura de adsorbție pe unitatea de arie, pentru un grad de acoperire θ se găsește [11]

$$\Delta H(\theta) = \Delta H(0) + \delta\Delta H = \Delta H(0) + \frac{p^2\theta c}{1+\alpha\theta c}\left[1 - \frac{\alpha\theta c}{2(1+\alpha\theta c)} - \frac{1}{4}\ln\left(\frac{d}{r_i\sqrt{\theta}}\right)\right], \quad (9.24)$$

unde p este momentul dipolar al sistemului adion-solid, α – polarizabilitatea adionului, r_i – raza adionului, d – distanța dintre adioni la θ = 1 și ε – permitivitatea dielectrică a stratului de grosime r_0, ε = 1+cαθ, cu c – viteza luminii.

În fig. 9.3 este reprezentată căldura de desorbție $\delta\Delta H$ în cazul sistemelor Na-W și Cs-W în funcție de gradul de acoperire θ.

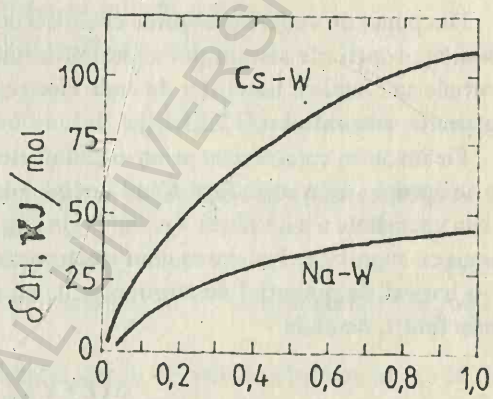


Fig. 9.3
Căldura de desorbție $\delta\Delta H$ în cazul sistemelor Na-W și Cs-W în funcție de gradul de acoperire θ

9.4 Teorii electronice ale adsorbției

Delimitarea volumului la suprafață crează o condiție nouă de graniță, cu reducerea numărului de coordonate, ceea ce permite rearanjări electronice cât și geometrice. Proprietățile electronice ale suprafeței trebuie să reflecte mai mult caracterul de localizare la suprafață decât în volum, implicând posibilitatea apariției stărilor de suprafață sau a rezonanțelor de suprafață.

Suprafețele curate pot prezenta orbitali foarte localizați, echivalenți "legăturilor deformate" din chimia macromoleculară și legături formate la adsorbțiaunui atom (moleculă) și care pot fi localizate într-un "compus de suprafață".

Chemisorbția poate fi definită și ca adsorbția pe suprafață a atomilor sau moleculelor cu o energie mai mare de 1 eV. În multe cazuri s-au pus în evidență chiar energii mai mari de 3-4 eV, ceea ce este un indiciu clar al faptului că procesul corespunde unei distribuții de electroni între adsorbit și suprafață, adică legării chimice la suprafață.

B.C.U. "Al. I. Cuza" IAȘI
FIZICA

Trebuie să precizăm că toate interacțiile unei suprafețe cu vecinii sunt în primul rând de natură electronică și, prin urmare, trebuie să depindă de distribuția stărilor electronice atât energetic cât și spațial, lângă suprafață. Două sunt metodele principale de tratare electronică a adsorbției: metoda combinației liniare a orbitalilor atomici (moleculari) în aproximația Hartree-Fock și metoda legăturilor de valență.

9.4.1 *Modelul combinației liniare a orbitalilor atomici (moleculari). Teoria Newns-Anderson*

Din punct de vedere electronic chemisorbția presupune formarea unor stări electronice proprii ale sistemului suprafață solidă-adsorbit ca urmare a suprapunerii parțiale sau totale a funcțiilor de undă electronice corespunzătoare adsorbantului și, respectiv, adsorbitului [12,13,14].

Fie un atom caracterizat printr-o pătură electronică completă de energie E_a și care se apropie de o suprafață. Când devine adatom, adică atomul se găsește în imediata vecinătate a suprafeței, nivelul îngust de energie E_a se despică datorită interacțiunii cu suprafața. Tunelarea unui electron către sau de la suprafață se va face printr-o barieră de potențial de lărgime egală cu despicarea Δ a nivelului E_a și într-un timp finit τ, de unde

$$\Delta(E) \cong \frac{\hbar}{2\tau}. \tag{9.25}$$

Tranziția electronică suprafață-adatom sau invers este posibilă dacă bariera de tunelare $\Delta(E)$ este suficient de îngustă, adică dacă E_a este relativ apropiat de nivelul Fermi, E_F. Poate avea loc și situația în care interacția suprafață-adatom să nu producă despicarea nivelului energetic E_a situat în vecinătatea fundului benzii de conducție și atunci se formează o stare de antilegătură caracterizată de o energie superioară nivelului Fermi.

O condiție esențială formării unei legături este existența simultană a cel puțin doi electroni pe adsorbit. Fie U energia de respingere coulombiană în interiorul atomului a acestor electroni. Se poate forma o legătură solid-adsorbit dacă $\frac{\pi\Delta(E)}{U} > 1$ sau altfel spus, dacă intervalul energetic ce separă orbitalii de legătură și antilegătură este mai mare decât U. Dacă corelația se inversează, problema interacțiunii solid-adatom se poate discuta în cadrul aproximației legăturii de valență generalizată. Dar valoarea energiei U proprie atomului liber se micșorează considerabil în vecinătatea suprafeței datorită efectului de ecranare, care poate fi înțeles în termenii unei interacțiuni imagine. Pe de altă parte, energia efectivă de ionizare ($-E_a$) descrește la

distanța x de suprafață cu o cantitate V_{is} dată clasic de $\frac{e^2}{4x}$, rezultând o interacție atractivă între adion și suprafață prin intermediul sarcinii imagine; nivelul E_a este "împins" în sus cu o cantitate V_{is}. Prin aceasta se mărește și afinitatea electronică a suprafeței cu V_{im}. Concomitent, repulsia coulombiană devine

$$U_{ef} = U - 2V_{is}. \tag{9.26}$$

Fie

$$\rho(E) = \sum_s \delta(E - E_s) \tag{9.27}$$

densitatea totală de stări proprie suprafeței adsorbante curate și

$$\rho_a(E) = \sum_s |\langle a|s\rangle|^2 \delta(E - E_s) \tag{9.28}$$

densitatea locală de stări în zona adatomului; $|\varphi_a\rangle \equiv |a\rangle$, cu φ_a funcția de undă a adatomului izolat.

Hamiltonianul pentru electronii de spin σ ai sistemului suprafață solidă-adatom este dat în aproximația Hartree-Fock de

$$H^\sigma = H_s + V^\sigma, \tag{9.29}$$

unde H_s este hamiltonianul solidului neperturbat, iar V^σ este perturbația introdusă de adatom.

Newns și Anderson iau în considerație stările de bandă relevante ale solidului adsorbant, $|K\rangle$, pentru care este satisfăcută condiția: $H_s|K\rangle = E_K|K\rangle$. În plus, se presupune că:

$$\begin{cases} H_{KK'} = E_K\langle K|K'\rangle = E_K\delta_{KK'}; \; H_{sk} = -V_{ak}; \; H_{ka} = V_{ka}; \\ H_{aa}^\sigma = E_a + V_{is} + \langle n_{-\sigma}\rangle U_{ef} \equiv E_{a\sigma} \end{cases} \tag{9.30}$$

$\langle n_\sigma\rangle$ este valoarea cea mai probabilă a stării fundamentale a populației electronilor de spin sigma ai adatomului. V_{ak} reprezintă saltul energetic al electronului între adatom și suprafață și se consideră a fi independent de spin. Primul termen din expresia lui H_{aa}^σ reprezintă nivelul energetic al adatomului liber, cel de-al doilea termen reprezintă deplasarea energetică în sus a nivelului dată de sarcina imagine, iar cel de-al treilea termen reprezintă deplasarea Coulomb, spre valori mari ale energiei, a nivelului de spin σ a solidului datorată prezenței electronilor de spin σ ai adatomului.

Energia de chemisorbție se calculează ca diferența dintre energiile sistemului suprafață solidă-adsorbit corespunzătoare cazurilor când adsorbitul interacționează (după chemisorbție) și, respectiv, nu interacționează cu suprafața (înainte de chemisorbție):

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\delta_E = \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} E\rho^{\sigma} dE - V_{is} \right\} - \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} E\rho_s^0(E)\, dE + E_a \right\} - U\langle n_{\sigma}\rangle\langle n_{-\sigma}\rangle, \qquad (9.31)$$

unde $\rho_s^0 = \sum_K \delta(E - E_K)$ reprezintă densitatea de stări pentru adsorbantul izolat, iar ρ^{σ} este densitatea de stări a sistemului, corespunzătoare chemisorbției. Ținând cont de conservarea sarcinii, δE se mai poate scrie:

$$\delta E \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_F)\,(\Delta\rho^{\sigma})\, dE + E_F - E_a - U\langle n_{\sigma}\rangle\langle n_{-\sigma}\rangle - V_{is}, \qquad (9.32)$$

unde $\Delta\rho^{\sigma} = \rho^{\sigma} - \rho_{\sigma}^0$ reprezintă variația densității de stări datorată chemisorbției.

9.4.2 *Modelul legăturii de valență sau aproximația Schrieffer-Paulson-Gomer*

Modelul combinației liniare a orbitalilor atomici (moleculari) supraestimează contribuția ionică, în timp ce funcția Heitler-London omite termenii ionici în totalitate. În aproximația legăturii de valență [8,15,16] se obișnuiește să se considere numai legături perechi de electroni, singletul de spin format conducând la formarea legăturii, datorită termenului simetric al funcției de undă spațiale. În general, o suprafață nu este un partener comod formării unei legături deoarece la temperaturi obișnuite nu există disponibili spini neîmperecheați. Prin urmare, este necesar să se creeze perechi electron-gol prin promovarea de electroni în stări energetice superioare nivelului Fermi, cu scopul de a crea spini liberi care se pot apoi împerechea cu spinii adsorbitului formând o legătură de valență.

Se poate presupune și situația în care spinii adatomului induc spini în substrat. Energia necesară pentru a crea un spin S pe un atom al suprafeței se poate scrie:

$$\Delta E_{\text{spin}} = \frac{1}{2}\chi H^2 = \frac{(\mu_{BP} S)^2}{2\chi}, \qquad (9.33)$$

unde μ_{BP} este magnetonul Bohr-Procopiu și χ este susceptibilitatea locală de spin, definită prin $\mu_{BP} = \chi H$, $\vec{H}$ fiind câmpul magnetic (fictiv) care induce pe S. Dacă se induce un spin întreg $S = ½$ pe un atom de suprafață, se poate forma o legătură cu suprafața, care își micșorează energia cu W_{sa}. Pe de altă parte, dacă nu este prezent nici un spin, adatomul va interacționa repulsiv cu suprafața, care își mărește energia

W_{sr}. Dacă interpolăm între aceste limite, putem scrie pentru energia de schimb suprafață-adatom:

$$\Delta E(S) = \frac{(\mu_{BP}S)^2}{2\chi} - 2(W_{sa} + W_{sr})S + W_{sr}, \tag{9.34}$$

care satisface condițiile

$$\Delta E(S) = \begin{cases} W_{sr}, & S = 0 \\ \dfrac{(\mu_{BP}S)^2}{2\chi} - W_{sa}, & S = \dfrac{1}{2} \end{cases}. \tag{9.35}$$

Din condiția $\Delta E(S) = 0$ se găsește energia maximă de schimb ca fiind:

$$\Delta E_{max} = -\frac{2\chi}{\mu_{BP}^2}(W_{sa} + W_{sr}) + W_{sr}. \tag{9.36}$$

Momentul magnetic total ($\chi_{tot}H$) indus de un câmp $\vec{H}$ într-un sistem de electroni liberi, cum este un metal cu paramagnetism de tip Pauli este:

$$\chi_{tot}H = 2\mu_{BP}S\rho(E_F), \tag{9.37}$$

unde $\Delta E = \dfrac{\mu_{BP}H}{2}$ reprezintă modificarea energiei sistemului, iar $\rho(E_F)$ reprezintă densitatea de stări la nivelul Fermi, neținând cont de spin. Prin urmare, putem să mai scriem:

$$\chi_{tot} = \frac{\mu_{BP}^2}{2}\rho(E_F). \tag{9.38}$$

Dacă densitatea de stări o aproximăm cu $N/2W_b$, unde N este numărul atomilor din metal, susceptibilitatea per atom va fi:

$$\chi_{atom} = \frac{\mu_{BP}^2}{4W_b}$$

sau

$$\frac{2\chi}{\mu_{BP}^2} = (2W_b)^{-1}, \tag{9.39}$$

unde W_b este lărgimea relevantă a benzii metalului, pentru aproximația de bandă plată. În aceste condiții, pentru o suprafață metalică, relația (9.36) devine:

$$\Delta E_{max} = -\frac{(W_{sa} + W_{sr})^2}{W_b} + W_{sr}. \tag{9.40}$$

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

Această relație scoate în evidență faptul că legarea adatomului la suprafață (adsorbția) este mai puternică cu cât banda adsorbantului este mai îngustă. Prin urmare, adsorbția pe metale tranziționale este mai probabilă decât pe alte metale, ceea ce este în bunăconcordanță cu observațiile experimentale.

9.4.3 *Metoda răspunsului liniar*

Kohn, Smith și Ying [2,5,8,17] iau în discuție o aproximație cu totul diferită privitoare la chemisorbția hidrogenului pe metale. În această metodă se presupune că un proton poate să pătrundă în gazul electronic al suprafeței metalului și se calculează răspunsul liniar al densității de sarcină electronică. Metalul este tratat ca un jelium, singurul parametru liber fiind raza Wigner-Seitz. Prin urmare, modelul ignoră structura de bandă a metalului. Energia totală de interacțiune este dată de o relație uzuală:

$$\hbar\omega = \hbar\left[\frac{1}{m}\frac{d^2W(x)}{dx^2}\right]^{1/2}_{x_m}, \tag{9.41}$$

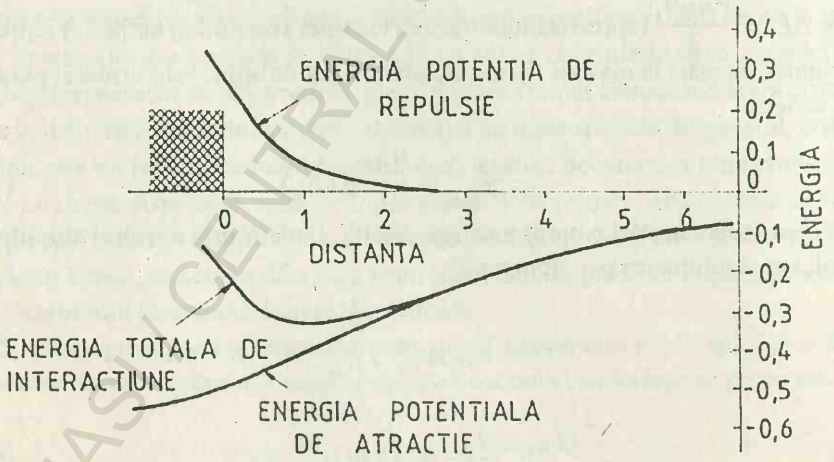


Fig. 9.4

Energia de interacțiune metal-ion de hidrogen în funcție de departarea ionului de suprafața metalului (s-au luat unități arbitrare)

unde x_m este poziția protonului corespunzătoare minimului energiei, iar m este masa protonului. Valoarea teoretică este de 200 meV, în timp ce rezultatele experimen-

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tale indică o valoare a energiei de 140 meV. Concordanța acceptabilă dintre teorie și experiment pune în evidență o adsorbție disociativă.

În fig. 9.4 se dă energia de interacțiune metal-ion de hidrogen în funcție de distanța dintre aceștia. Există o competiție între termenul repulsiv și termenul de atracție. Aceasta are drept consecință apariția unui minim al energiei de interacțiune $W(x)$ la $x = 1{,}08$ (unități arbitrare). Adâncimea minimului coincide cu energia de adsorbție ionică (9 eV). Valoarea experimentală a energiei de adsorbție pentru hidrogen pe wolfram este de 11,3 eV și este mult mai mare pentru alte specii chemiabsorbite.

Metoda permite calculul nivelurilor energetice cuasielectronice. În principiu metoda este extensibilă și pentru adsorbția altor elemente.

9.5 Desorbția

Procesul fizic de desorbție presupune ruperea legăturii de adsorbție, ceea ce are drept rezultat părăsirea suprafeței solide de către particulele adsorbite. Fenomenul poate avea loc pe mai multe căi [2,4].

9.5.1 *Desorbția termică*

Dacă temperatura sistemului este suficient de ridicată astfel încât o fracțiune apreciabilă a complexului adsorbit are energia mai mare ca energia de desorbție, atunci acesta se poate desprinde de pe suprafață. Vorbim în acest caz de o desorbție termică. Desorbția termică poate fi considerată ca o reacție chimică normală, în care unul din partenerii de reacție este o suprafață solidă.

Rata desorbției se definește în cinetica chimică ca numărul de particule desorbite în unitatea de timp de pe unitatea de suprafață,

$$R_d = -\frac{dN}{dt} = f(T,N)\,. \tag{9.42}$$

Pentru desorbția termică putem scrie:

$$R_d = K_m N^m = N^m K_m^0 \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right), \tag{9.43}$$

unde K_m este constanta desorbției; K_m^0 se numește factor de frecvență sau factor preexponențial; m indică ordinul de reacție; E_m este energia de desorbție; R – constanta universală a gazelor. Dependența de gradul de acoperire este conținută în termenul N^m. Ecuația (9.43) este ecuația Arrhenius sau ecuația Polanyi-Wigner și are

la bază următoarele considerente: termenul N^m este determinat de numărul de particule ce iau parte la proces într-o anumită etapă critică; K_m^0 reprezintă tocmai frecvența tentativelor sistemului de a trece către desorbție, presupus într-o primă aproximație independent de T; termenul exponențial caracterizează numărul relativ al tentativelor sistemului de a desorbi, când acesta dobândește energia minimă necesară.

În cele mai multe cazuri m este egal cu 1 sau 2, iar E_m poate fi presupus ca fiind egală cu suma dintre energia de adsorbție și energia de activare a adsorbției (dacă este cazul), (9.8) și se poate calcula din teoria cuantică a chemisorbției. În cazul simplu al desorbției monomoleculare K^0 (presupus independent de N și T) este egal cu frecvența de vibrație a atomilor adsorbiți perpendicular pe suprafață: $K_1^0 = 10^{12} - 10^{13}\ s^{-1}$.

9.5.2 *Desorbția la impactul electronic*

Impactul suprafeței cu un fascicul de electroni poate conduce la tranziția din stări excitate sau ionizate ale adsorbitului sau a unei fracțiuni din acesta, care are energie potențială (corespunzătoare distanței de echilibru în starea fundamentală) mai mare decât aceea corespunzătoare particulelor libere. Aceasta are drept rezultat desprinderea de pe suprafață a unor ioni sau particule neutre [14,18].

Se poate demonstra destul de simplu că pentru producerea desorbției nu poate fi responsabil procesul de transfer elastic de energie la ciocnirea dintre electroni și nucleе [19,20], de unde rezultă că răspunzătoare de desorbție sunt excitațiile electronicerezultate la impactul cu moleculele și legăturile de adsorbție localizate. Pentru explicarea desorbției prin bombardament electronic s-a presupus un mecanism ce se desfășoară în două etape.

1) Complexul adsorbit poate fi caracterizat prin curbele de potențial reprezentate în figura 9.5. Impactul electronic determină tranziția din starea fundamentală G într-o stare excitată (repulsivă sau excitată neutră sau stare ionică). După această tranziție, particula (neutră sau ion) începe să se desprindă de pe suprafață.

2) În procesul desprinderii poate avea loc o recaptură, când se transferă energia de excitare în solid și particula revine pe acesta sau într-o stare fundamentală (dacă există stări de legătură multiple). În cazul desorbției ionice, această tranziție de recaptură poate fi aproximată printr-un proces simplu de tunelare (rezonanță Auger, depinzând de poziția relativă a nivelurilor energetice) a unui electron din solid în "golul" creat în complexul de adsorbție. Dacă această retunelare, ce are loc după deplasarea ionului, necesită o energie cinetică mai mare decât energia de legătură a stării fundamentale, are loc neutralizarea fără recaptură, astfel încât se desoarbe o particulă neutră. Pentru excitare neutră procesul este mult mai complicat.

Studiul desorbției la impact electronic ne dă informații cu privire la nivelurile electronice ale adsorbitului și asupra proceselor de excitare și dezexcitare implicate în procesul adsorbției.

9.5.3 *Fotodesorbția*

Fotodesorbția este desorbția ce are loc la excitarea directă a complexului adsorbit cu lumină.

Fotodesorbția este, în general, un proces de suprafață în cazul metalelor, deoarece în cazul semiconductorilor și dielectricilor fotonii sunt puternic adsorbiți în volum, astfel încât procesul este în principal unul de volum [4, 18].

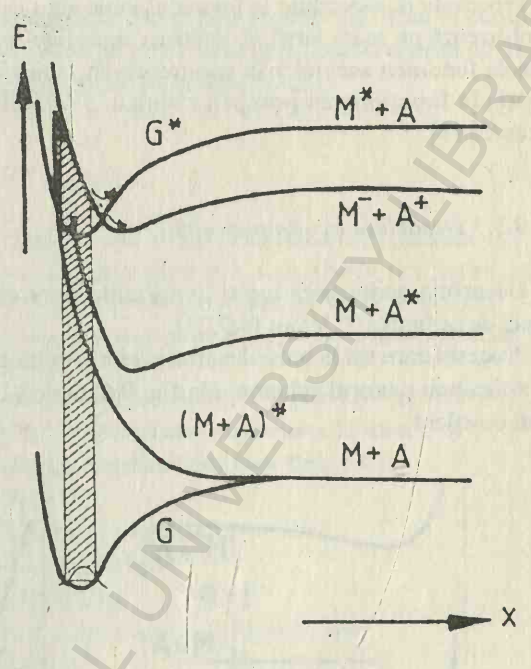


Fig. 9.5

Diagramele de energie potențială pentru un sistem adsorbit pe un metal: G – starea fundamentală adsorbită; $M^- + A^+$ – starea ionică; $(M+A)^*$ – starea antilegătură; $M+A^*$ – starea excitată a adsorbitului; M^*+A – starea fundamentală a sistemului adsorbit-metal care a absorbit energia de excitare.

Pentru metale pure, fotodesorbția este destul de slabă, aproximativ 10^{-7} molecule/foton în domeniul de până la 6 eV. Valori mult mai mari se întâlnesc la oțeluri (aproximativ 10^{-3}).

Procesul de fotodesorbție este prezent în spectroscopia de fotoelectroni și poate influența funcționarea acceleratoarelor de electroni, mașinilor de plasmă și a reactoarelor de fuziune nucleară.

9.5.4 *Desorbția la impactul ionic*

Fenomenul desorbției poate avea loc și la bombardarea suprafeței cu ioni sau particule neutre de energii înalte (neutroni), ca urmare a transferului de energie de la aceștia către adsorbit sau ca urmare a inducerii de ciocniri în cascadă în interiorul solidului. În acest din urmă proces, după retroreflexia către suprafață apare desprinderea particulelor adsorbite ce constituie ultima verigă în lanțul ciocnirilor [21].

Procesele de desorbție la impactul ionic sunt esențiale în procesul pulverizării și se utilizează pe scară largă la curățirea suprafețelor. Desorbția la impact ionic intervine ca fenomen secundar în spectroscopia ionică de masă și trebuia luată în considerație în funcționarea pompelor ionice, a mașinilor de plasmă și a reactorilor de fuziune [18].

9.5.5 *Desorbția în câmp electric*

Desorbția poate avea loc și în prezența unor câmpuri electrice suficient de intense, de ordinul 10^8 V/cm [4,7,23].

Procesul care stă la baza desorbției este similar celui de ionizare în câmp și poate fi explicat cu ajutorul schemei din fig. 9.6, unde s-a reprezentat cazul unui adsorbit legat covalent.

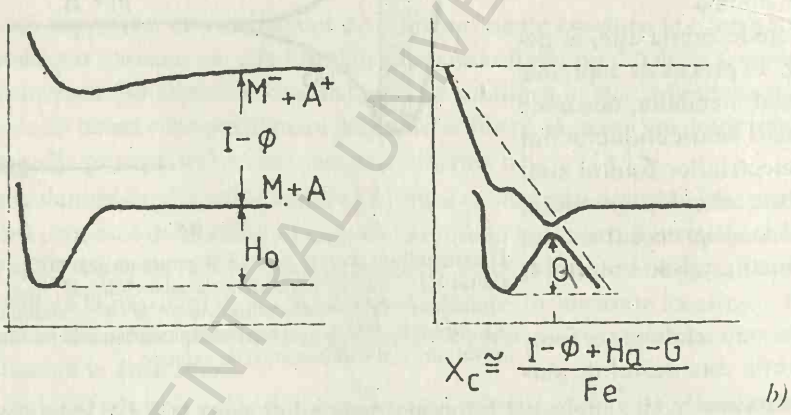


Fig. 9.6

Curbele de potențial pentru cazul ionizării în câmp a unui adsorbit legat covalent pe un metal: a) În absența câmpului sunt reprezentate curbele de potențial pentru starea fundamentală și stardea ionică; b) În prezența unui câmp intens apare o barieră Schottky (Gomer, 1963).

În prezența unui câmp puternic (fig. 9.6b), bariera ionică de potențial este curbată în jos și la intersecția ei cu curba stării fundamentale apare o barieră Schottky (tip sa). Este posibilă atunci o tranziție adiabatică de la starea legată $(M+A)^-$ la ionul liber, dacă energia de activare Q, care este mai mică decât energia desorbției termice, este adecvată. Pentru câmpuri foarte intense este posibilă tunelarea prin barieră. În principiu, la câmpuri înalte, același proces poate avea loc pentru atomii de pe suprafața solidului ori dintr-un strat vecin suprafeței și atunci procesul se numește emisie de câmp sau evaporare în câmp.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Desorbția în câmp, cât și evaporarea în câmp sunt procese utilizate la curățirea suprafețelor. Analiza speciilor desorbite se poate face prin spectroscopie de masă, așa cum se procedează în microscopia ionică de câmp [22-25].

BIBLIOGRAFIE

1. DOBRESCU, L., *Fenomene de suprafață la metale și aliaje*, Edit. Academiei, București, 1970
2. BOGDANOV, A.V., DUBROVSKI, G.V., KRUTIKOV, M.P., KULGINOV, D.V., STRELCHENYA, V.M., *Interactions of Gases with Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1995
3. KAMINSKY, M., *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1965
4. RICCA, F., ed., *Adsorption - Desorption Phenomena*, Academic Preess, London, 1972
5. HAYWARD, D.O., TRAPNELL, B.M.W., *Chemisorption*, Butterworts, London, 1964
6. LAIDLER, K.J., *Reaction Kinetics*, 2 vols., Pergamon Press, New York, 1963
7. MÜLLER, E.W., Phys. Rev., 102(1956)618
8. GOMER, R., *Chemisorption*, Academic Press, New York, 1977
9. MULLIKEN, R.S., J. Amer. Chem. Soc., 74(1952)811
10. De BOER, J.H., Advances Catalysis, 8(1956)110
11. HIGUCHI, I., REE, T., EYRING, H., J. Amer. Chem. Soc., 77(1955)4969
12. NEWNS, D.M., Phys. Rev., 178(1969)1123
13. ANDERSON, P.W., Phys. Rev., 124(1961)41
14. CHIAROTTI, G., ed., *Physics Solid Surfaces. Subvolume c: Interactions of Charged Particles and Atoms with Surfaces*, Springer-Verlag, 1995
15. SCHRIEFFER, J.R., GOMER, R., Surface Science, 25(1971)315
16. PAULSON, R.H., SCHRIEFFER, J.R., Surface Science, 48(1975)329
17. SMITH, J.R., YING, S.C., KOHN, W., Phys. Rev.Letters, 30(1973)610
18. MASSEY, H.S.W., BURHOP, E.H.S., *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, 2 vols., Oxford University Pess, 1969
19. MENZEL, D., GOMER, R., J. Chem. Phys., 41(1964)3311
20. MENZEL, D., Surface Science, 47(1975)384
21. BEHRISCH, R., HEILAND, W., STAIB, P., VERBEEK, H., eds., *Ion-Surface Interactions, Sputtering and Related Phenomena*, Gordon and Breach, London, 1973
22. GOMER, R., *Field Emission and Field Ionization*, Harward University Press, Cambridge, Mass., 1961
23. MÜLLER, E.W., TSONG, T.T., *Field Ion-Microscopy*, Elsevier, New York, 1969
24. SOBELMAN, I.I., *X-Ray Plasma Spectroscopy and the Propeties of Multiply-Charged Ions*, Nova Science Publishers, New York, 1988
25. KING, D.A., WOODRUFF, D.P., eds., *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Vol.5, Elsevier, Amsterdam, 1988

BUCUR UNIVERSITY LIBRARY

26. DASH, J.G., *Films on Solid Surfaces*, Academic Press, New York, 1975
27. ROSS, S., OLIVIER, J.P., *On Physical Adsorption*, Wiley, New York, 1964
28. CLARK, A., *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, New York, 1970
29. BOLDYREV, V.V., BULENS, M., DELMON, B., *The Control of the Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1977
30. ROUQUEROL, J., SING, K.S.W., *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface*, Proceeding of an International Symposium of the Institut de RRecherche sur la Catalyse – CNRS – Villeubanne, EEully (Lyon), September 1981, Aix-en-Provence, France, 1981
31. BÉNARD, J., *Adsorption on Metal Surface. An Integrated Approach*, Elsevier, Amsterdam, 1982
32. KOUKAL, J., *Physics of Solid Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1984
33. WIBMANN, P., ed., *Thin Metal Film and Gas Chemisorption*, Elsevier, Amsterdam, 1987
34. JARONIEC, M., MADEY, R., *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1988
35. ADAMSON, A.W., *Physical Chemestry of Surfaces*, Wiley, New York, 1990

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

MAGNETISMUL SUPRAFEȚEI SOLIDE

CAPITOLUL 10

10.1 Introducere

Comportarea magnetică lângă suprafață sau la interfață a solidelor ordonate magnetic poate să difere în multe privințe față de cea din volum. Aceasta se poate datora întreruperii simetriei la suprafață (interfață), micșorării numărului de coordinație pentru atomii de pe suprafață, precum și apariției unor stări energetice localizate de suprafață. Prin urmare, la suprafața solidelor pot apare structuri și fenomene magnetice deosebite de cele din volum. Acestea se pot localiza pe suprafață sau (și) în câteva straturi atomice de sub suprafață. Comportarea magnetică diferită a suprafețelor poate afecta proprietățile magnetice din interiorul materialului (de volum), cum ar fi structura de domenii magnetice și aranjamentul de spin. Perturbarea proprietăților de volum ale unui solid de către suprafață se poate întinde de la suprafață spre interior pe o adâncime de la câteva zeci de angströmi până la câteva mii de angströmi sau chiar mai mult.

Magnetismul de suprafață tinde să devină un domeniu distinct de investigare teoretică și experimentală în cadrul mai larg al magnetismului. Astfel, s-a încercat tratarea din punct de vedere teoretic a magnetismului de suprafață în cadrul modelului Ising de spin ½ localizat pentru un sistem semiinfinit.

S-a acordat o atenție deosebită influenței efectelor de suprafață asupra tranzițiilor de fază magnetice.

Încă din 1971, Mills [1] propune un model în care spinii de pe suprafața liberă interacționează între ei (interacțiune de schimb), această interacțiune caracterizându-se printr-un parametru de schimb J_s, care este diferit de parametrul de schimb J corespunzător volumului. În cazul unui feromagnet Ising de spin ½, cu structură cubică simplă, semiinfinit, cu suprafața liberă în planul (100), Mills găsește, conform aproximației câmpului mediu, că pentru J_s mai mare decât o valoare critică J_{sc} sistemul suferă o ordonare la suprafață înainte de a se ordona în volum. Experimental, acest fenomen de coexistență a suprafeței ordonate magnetic cu cea a volumului dezordonat a fost observat mult mai târziu (1988), la două metale pământuri rare cu banda incompletă 4f: gadoliniu (Gd) și terbiu (Tb) [2-4]. Cercetări privind magnetismul de suprafață s-au făcut plecând și de la modelul electronilor itineranți, pentru suprafețele metalelor de tranziție [5].

Experimental, s-a pus în evidență existența unui câmp de anizotropie intens ce acționează asupra sistemului de spini de la suprafață. Anizotropia de suprafață este rezultatul influenței complexe a unor factori ce țin de natura materialului, de structura lui ca și de prezența propriu-zisă a suprafeței libere. Cercetări recente efectuate pe straturi subțiri magnetice, crescute epitaxial pe un substrat nemagnetic, de grosimi de la un strat atomic la câteva mii de straturi atomice, au pus în evidență existența anizotropiei de suprafață. Luarea în considerare a anizotropiei de suprafață s-a dovedit extrem de utilă în explicarea proprietăților magnetice ale suprafețelor și straturilor subțiri.

Magnetismul de suprafață, sub toate aspectele, reprezintă astăzi un domeniu deschis încă multor cercetări teoretice și experimentale. În afară de lucrările citate pe parcursul expunerii materialului, mai pot fi consultate și lucrările [62-69].

10.2 Caracterizarea suprafețelor din punct de vedere magnetic

10.2.1 *Momentul magnetic la suprafață*

Pentru început vom preciza semnificația momentului magnetic local al unui atom de suprafață la $T = 0$ K. În cazul suprafeței unui metal de tranziție valoarea acestuia depinde de vecinătatea înconjurătoare. Din punct de vedere teortic, momentul magnetic la suprafață poate fi determinat luând în considerare mai mulți factori, printre care amintim: modificarea la suprafață a stărilor electronice, transferul de sarcină s-d intraatomic, modificarea hibridizării s-d și îngustarea benzii de energie datorită reducerii numărului de coordinație. Din punct de vedere experimental, momentul magnetic local va depinde sensibil de calitatea suprafeței și metoda de măsurare. În tabelul 10.1 se dau momentele magnetice calculate ale atomilor de suprafață pentru unele metale de tranziție 3d [6,7]; pentru comparație se dau și valorile momentului magnetic de volum. În toate cazurile momentul magnetic la suprafață este mai mare decât cel din volum. Aceasta ar însemna, la o primă constatare, că atomii de suprafață se comportă intermediar, între atomii liberi și atomii din volum.

Tabelul 10.1 Momentele magnetice calculate (în μ_{BP}) pentru unele metale de tranziție 3d

Momentul magnetic (μ_{BP}) / Metalul		V	Cr	Fe	Ni	Co-cvc
Suprafață	(100)	0	2,49	2,98	0,68	1,95
	(110)	0		2,63	0,63	1,84
Volum		0	0,59	2,25	0,56	1,76

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

În ceea ce privește momentul magnetic de suprafață a unui eșantion semiinfinit de pământ rar situația nu este încă clarificată. De exemplu, să considerăm cazul Gd; acesta se comportă aproape ca un metal feromagnetic izotrop, cu magnetizația de saturație de 7,55 μ_{BP} per atom. Valoarea de 7 μ_{BP} este atribuită celor 7 electroni localizați în pătura semiocupată 4f, iar valoarea de 0,55 μ_{BP} este atribuită polarizării electronilor de conducție 5d-6s. Recent s-a arătat că momentul magnetic al unui monostrat feromagnetic de Gd(001) este de 7,89 μ_{BP}, valoare superioară momentului magnetic pentru Gd masiv. Valoarea mai mare a momentului magnetic pentru monostratul de Gd s-ar datora în principal valorii mai mari a momentului magnetic al electronului 5d [8]. Prin urmare, este de așteptat ca și la alte sisteme (semiinfinite) de metal pământ rar să se găsească un moment magnetic de suprafață, mai mare decât cel din volum, la fel ca în cazul metalelor de tranziție.

În general, cercetările experimentale și teoretice recente, cu privire la un monostrat magnetic situat pe un substrat nemagnetic sau paramagnetic, au confirmat existența unui moment magnetic finit de suprafață, diferit de cel din volum [9]. Prin urmare, se exclude posibilitatea existenței unei suprafețe inactive ("moarte") din punct de vedere magnetic.

10.2.2 *Anizotropia magnetică de suprafață*

Existența unui moment magnetic de suprafață distinct de cel din volum implică și cunoașterea orientării acestuia. Simetria sistemului de spini din regiunea de lângă suprafața unei probe magnetice semiinfinite va fi mai joasă decât a spinilor din volum. Simetria inferioară de la suprafață determină la rândul ei o simetrie mai joasă a anizotropiei de suprafață. Acest lucru a fost luat în considerație pentru prima dată de Néel [10], plecând de la o aproximație fenomenologică, care consideră că anizotropia magnetocristalină este rezultatul influenței reciproce dintre cuplajul spin-orbită și câmpul electric cristalin local. În cazul unei suprafețe de înaltă simetrie, cum ar fi cazul suprafeței (001), anizotropia de suprafață se caracterizează printr-o densitate de energie de suprafață de forma:

$$E_s = K_s \cos^2\theta, \tag{10.1}$$

unde K_s este constanta anizotropiei de suprafață, iar θ este unghiul dintre vectorul magnetizației spontane M și normala la suprafață [11]. Când K_s este negativ, energia este minimă pentru $\theta = 0$ corespunzătoare orientării perpendiculare la suprafață a vectorului magnetizării, iar când $K_s > 0$ energia este minimă pentru $\theta = \pi/2$, ceea ce corespunde cazului magnetizației în planul suprafeței.

Pe lângă anizotropia magnetocristalină de suprafață, există și o anizotropie de formă a suprafeței determinată de diverși factori, cum ar fi câmpul de demagnetiza-

re creat de interacțiunile magnetice dipolare și geometria suprafeței (de exemplu, defectele structurale). Mărimea anizotropiei de formă depinde de tratamentul aplicat suprafeței ca și de forma probei.

În general, într-un strat subțire feromagnetic magnetizația este orientată într-un plan paralel la suprafață datorită anizotropiei de formă. Totuși, poate să apară și o anizotropie uniaxială perpendiculară ($K_s < 0$) determinată de reducerea simetriei la suprafață. Dacă anizotropia perpendiculară este suficient de puternică ca să învingă anizotropia de formă, magnetizația va fi obligată să se orienteze perpendicular la planul stratului subțire. În straturile foarte subțiri, probabilitatea ca magnetizația să fie orientată normal la suprafață este mai mare deoarece anizotropia de formă descrește cu descreșterea grosimii. De exemplu, s-a arătat experimental existența unei axe normale la suprafață pentru spinii de suprafață ai unui monocristal de Fe și pentru straturi extrem de subțiri de Fe [12-14]. Câmpul de anizotropie efectiv de suprafață este în aceste cazuri de ordinul $(0,5–1)10^{-2}$ *T*.

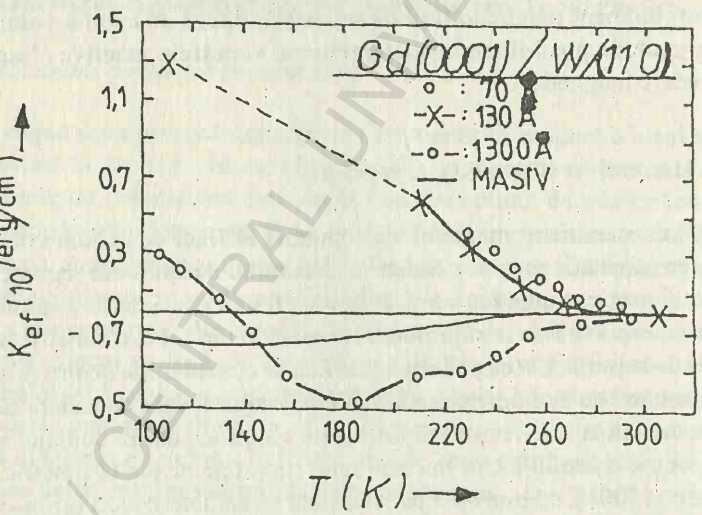


Fig. 10.1

Dependența de temperatură a constantei anizotropiei uniaxiale efective $K_{ef}(T)$ pentru straturi subțiri de Gd(0001)/W(110) de diferite grosimi. Câmpul magnetizant static s-a aplicat în planul probelor [17]: 1 erg/cm^3 = 10^{-1} J/m^3.

Din punct de vedere teoretic se consideră că anizotropia magnetocristalină într-un material feromagnetic este rezultatul interacțiunii spin-orbită. Anizotropia unui sistem este o proprietate sensibil dependentă de detaliile structurii electronice și, prin urmare, pentru a putea evalua corect anizotropia de suprafață este necesară cunoaș-

terea cu extremă acuratețe a acesteia. Calculele efectuate pentru un monostrat de Fe(100) indică o anizotropie de suprafață perpendiculară ($K_s < 0$) de aproximativ 100 de ori mai mare decât anizotropia de volum [15]. Pentru straturi foarte subțiri trebuie luată în considerare și influența substratului [16]. Prioritare, din punct de vedere experimental, sunt lucrările referitoare la anizotropia de suprafață a straturilor subțiri de Gd(0001) [17] și Fe(110) [18] depuse pe substrate de W(110).

Pentru straturi subțiri de Gd(0001) anizotropia s-a măsurat în funcție de grosime (70-1300 Å), la temperaturi din domeniul în care Gd este în fază feromagnetică. De exemplu, energiile de anizotropie magnetică pentru straturi de 130 Å și 1300 Å, la temperaturi joase ($T/T_c = 0{,}38$) sunt mai mari de 10 și, respectiv, 2 ori decât a Gd masiv. Au fost determinate, de asemenea, contribuțiile de ordinul întâi, K_2 și de ordinul doi, K_4 [19] la anizotropia uniaxială. Dependența de temperatură a constantei anizotropiei uniaxiale efective se poate scrie: $K_{ef}(T) = K_2(T) + K_4(T)$ și este reprezentată grafic în figura 10.1 [17].

S-a găsit că direcția ușoară a magnetizării straturilor de Gd cade în planul suprafeței pentru toate temperaturile în discuție. Aceasta se datorește energiei de demagnetizare care predomină față de energia magnetocristalină. Numai în cazul temperaturilor foarte coborâte ($T \sim 20$ K), pentru straturi de 130 Å grosime, anizotropia uniaxială poate să învingă energia de demagnetizare și direcția axei ușoare tinde să comute într-o direcție normală la suprafață.

10.2.3 *Structuri magnetice induse de suprafață*

Experimentele de spectroscopie Mössbauer [20] efectuate pe straturi de Fe(110)/W(110) [18] indică că magnetizația de suprafață se orientează în planul straturilor și de-a lungul axei cristalografice [110], spre deosebire de cazul Fe masiv, când orientarea se face în lungul direcției [001]. În general, spinii dintr-un strat nu-și schimbă brusc direcția în stratul vecin. Experimente Mössbauer au pus în evidență faptul că modificarea (rotirea) direcției spinilor dintr-un strat paralel la suprafață se face gradat într-o anumită regiune de lângă suprafață. Cu alte cuvinte, în această regiune apar pereți de domenii induși de suprafață [4].

Cercetările experimentale [21,22] au demonstrat în mod clar că, la suprafață, un perete Bloch, caracteristic structurii magnetice de volum, poate să treacă într-un perete Néel [19,23], căci numai astfel are loc micșorarea energiei câmpului de dispersie a sistemului feromagnetic. Pentru probe de Fe(110) s-a găsit că, deși structura de pereți magnetici se schimbă la suprafață, grosimea pereților Bloch de lângă suprafață este aproximativ aceeași cu a acelora din volum [21]: pentru pereții Bloch de 180° s-a găsit o grosime de (210 ± 40)nm. În ceea ce privește orientarea magnetizării în

pereții de domenii de la suprafață, cercetările experimentale, efectuate pe Fe monocristalin, pe unele sticle feromagnetice și pe straturi de permalloy (81Ni19Fe), au arătat că la suprafață tind să apară pereți Néel care sunt de aproximativ două ori mai subțiri decât pereții Bloch din interiorul materialului masiv [22].

10.3 Modelul magnetismului de suprafață. Magnetizația de suprafață

10.3.1 *Modelul suprafeței (100) de spini ½ a unui feromagnet Ising ½*

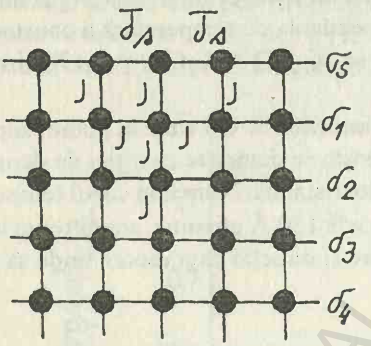


Fig. 10.2

Parte din secțiunea transversală bidimensională a unei rețele Ising, cubică simplă, semiinfinită, de spini $S_i^z = \pm 1$ și suprafața liberă în planul (100)

Pentru a descrie din punct de vedere teoretic comportarea magnetică de suprafață s-a ales ca prototip suprafața liberă (100) a unui feromagnet Ising semiinfinit, de spini ½ și cu structură cubică simplă. În figura 10.2 este reprezentată secțiunea transversală bidimensională printr-o rețea Ising cubică simplă semiinfinită. Prin puncte îngroșate s-au reprezentat nodurile rețelei care sunt ocupate de spini $S_i^z = \pm 1$.

Deoarece momentele magnetice ale atomilor sunt localizate în pozițiile rețelei ocupate de atomi, interacțiile magnetice sunt descrise de Hamiltonianul Heisenberg

$$H = -\sum_{(ij)} J_{ij} S_i S_j \qquad (10.2)$$

Pentru un cristal tridimensional, plecând de la Hamiltonianul Heisenberg, este imposibil de calculat exact dependența de temperatură a magnetizației și de aceea se folosesc metode de aproximație [19,51,54,55]. Conform aproximației câmpului molecular fiecare domeniu magnetic are o magnetizație spontană ca urmare a existenței unui câmp molecular ce aliniază momentele magnetice ale atomilor în cadrul aceluiași domeniu. În teoria (aproximația) câmpului efectiv, se ia în considerație interacțiunea între doi spini în prezența unui câmp efectiv, proporțional cu magnetizația probei și depinzând de tăria interacțiunii acestora cu spinii vecini. Mărimea câmpului molecular sau a câmpului efectiv, cât și numărul spinilor în interacțiune, este astfel determinată încât prevederile modelului să reproducă cât mai fidel experimentele.

În modelul (aproximația) Ising al unui feromagnet, de tipul celui considerat mai sus (fig. 10.2) și în absența unui câmp magnetic, Hamiltonianul Heisenberg se scrie:

$$H = -\sum_{(ij)} J_{ij} S_i^z S_j^z \,, \tag{10.3}$$

unde variabila de spin S_i^z ia valorile ± 1 iar sumarea se face numai după perechile de spini vecini cei mai apropiați. J_{ij} este constanta interacțiunii (integrala) de schimb cu $J_{ij} = J_s$ dacă locurile i și j aparțin suprafeței (100) și $J_{ij} = J$ dacă locurile i și j aparțin volumului. Modelul Ising neglijează componentele spinului perpendiculare la direcția câmpului magnetic (z), adică $\langle S_i^x \rangle = \langle S_i^y \rangle = 0$, precum și interacțiile de forma $S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y$, ceea ce este echivalent cu presupunerea că valoarea instantanee a momentului de spin poate fi înlocuită prin media acestuia în timp. Prin urmare, ne vom situa în cadrul aproximației de câmp mediu. Modelul Ising este valabil pentru substanțele feromagnetice care prezintă o anizotropie uniaxială puternică.

Pentru cazul modelului Ising de spini ½, se arată ușor [19] că valoarea variabilei de spin S_i^z pentru locul i este dată [22] exact de:

$$\langle S_i^z \rangle = \langle \tanh (\beta E_i) \rangle \tag{10.4}$$

cu

$$E = \sum_j J_{ij} S_j^z \,, \tag{10.5}$$

unde $\beta = 1/K_B T$. În cadrul aproximației câmpului mediu, relația (10.3) se mai poate scrie:

$$\langle S_i^z \rangle \equiv \tanh (\beta \langle E_i \rangle) \,. \tag{10.6}$$

10.3.2 *Diagrama tranziției magnetice de fază. Fenomene critice*

Comportarea unui sistem magnetic este decisiv determinată de mărimile fizice temperatură absolută, T și inducție magnetică B a unui câmp magnetic extern aplicat. Fie spațiul parametric $f(T,B)$. Funcția parametrică f poate fi una din mărimile fizice (funcții termodinamice) următoare: magnetizația, susceptivitatea magnetică, căldura specifică etc. Aceste mărimi pot diverge la infinit sau tind spre zero, pe măsură ce un anumit parametru se apropie de zero.

Dacă asupra unui feromagnet aflat la temperatura T acționează câmpul de inducție B, distribuția de probabilitate a valorilor numerice ale mărimilor fizice caracteristice este reprezentată în spațiul parametric prin funcția $f(T,B)$. Această funcție descrie proprietățile locale ale feeromagnetului și ca atare este continuă de T și B. Punctul critic al unui feromagnet este dat de situația în care parametrii devin: $T = T_c$ și $B = 0$, T_c fiind temperatura critică. În cazul tranziției fero-para, funcția parametri-

că fiind magnetizația spontană, temperatura critică coincide cu temperatura Curie feromagnetică.

Fenomenele critice descriu comportarea substanței în vecinătatea punctelor critice [2,3,24]. Dacă ne apropiem de punctul critic (de tranziție) ne vom situa în regiunea critică, respectiv în zonă de temperaturi apropiate de T_c în care comportarea funcțiilor termodinamice este determinată de expresii asimptotice în serie de puteri. De exemplu, expresiile asimptotice pentru funcțiile termodinamice de prim interes în magnetism sunt:

a) magnetizația spontană,

$$M_s(T)/M_s(0) \sim (1-T/T_c)^{\beta}, \text{ pentru } T \to T_c\,(T > T_c) \text{ și } B = 0;$$

b) susceptivitatea magnetică

$$\chi \sim (T-T_c)^{-\gamma}, \qquad \text{pentru } T \to T_c\,(T > T_c) \text{ și } B = 0;$$

β și γ se numesc exponenți critici. În regiunea critică de temperaturi, comportarea unei funcții termodinamice nu va diferi de forma dată de legea asimptotică, în puteri, astfel că reprezentarea în scară dublu logaritmică va fi o dreaptă a cărei pantă este exponentul critic. În aproximația câmpului molecular $\beta = ½$ și $\gamma = 1$, iar în modelul Ising bidimensional $\beta = 0{,}312$ și $\gamma = 1{,}25$ [19].

O suprafață critică a unui punct fix M_s^* sau χ^* se definește ca un subspațiu particular al spațiului parametric (T,B). Multe materiale feromagnetice aflate în puncte critice, pot fi reprezentate prin puncte diferite situate pe aceeași suprafață critică. În acest caz, materialele vor avea exponenți critici identici.

Un punct fix M^* (sau χ^*), prin convenție, se numește instabil dacă în afară de $t_1 \sim (T-T_c)$ și M (sau χ) mai există încă unul sau mai mulți parametri relevanți. În aceste condiții, comportarea substanțelor magnetice (și nu numai) se caracterizează prin puncte multicritice. Un punct multicritic este situat pe linia punctelor critice (linia λ) la care caracteristicile de bază ale tranziției, reflectate în valorile exponenților critici, se modifică brusc. Denumirea de linie lambda s-a dat după divergența de tip λ în căldura specifică a heliului lichid și se utilizează, de exemplu, în studiul suprafluidității amestecului de izotopi ^{3}He și ^{4}He adsorbit pe grafit [40]. Dacă există un parametru relevant, altul decât t_1 și $M(\chi)$, punctul multicritic se numește tricritic în timp ce dacă sunt doi acesta poartă denumirea de tetracritic. Diferitele puncte multicritice (bicritic, tricritic, tetracritic) reflectă tipurile de modificări, respectiv comportări ce apar "după" punctul multicritic [19,24,41].

Orice tranziție de fază corespunde unei modificări drastice a proprietăților fizice ale sistemului. Se pot defini două tipuri de tranziții de fază. Tranziții în care una sau mai multe derivate de ordinul întâi, ale funcțiilor termodinamice relevante, se modifică în mod discontinuu în funcție de variabilele considerate (de exemplu, B sau T), sunt numite tranziții de fază de ordinul unu sau de speța întâi. Tranzițiile în care derivatele de ordinul întâi ale funcțiilor termodinamice rămân continue, în timp ce

numai derivatele de ordin mai înalt sunt divergente sau se modifică discontinuu la punctul de tranziție, sunt denumite tranziții de fază continue sau de speța a doua (de ordinul doi). În aceste condiții tranziția se localizează prin precizarea punctului critic. Pentru sistemele cu un anumit grad de ordonare, cum sunt sistemele magnetice, o tranziție de fază poate fi definită ca trecerea dintr-o "fază normală", caracterizată printr-o ordine locală, într-o "fază condensată", caracterizată printr-o ordine la distanță (ipoteza lui Landau). Fazele între care apare tranziția se caracterizează printr-un parametru de ordine. În cazul tranzițiilor de ordinul unu, parametrul de ordine, la tranziție, se modifică în mod discontinuu. Această modificare are loc în mod discontinuu în cazul tranziției de fază de speța a doua. Pentru tranzițiile de fază care apar în sistemele magnetice, parametrul de ordine este magnetizația spontană, care este de fapt valoarea medie a spinului atomic total, obținută la înlăturarea câmpului magnetizant. În starea normală, paramagnetică, de exemplu, spinii sunt orientați haotic, momentul magnetic total al sistemului fiind nul. În starea condensată, feromagnetică, momentul magnetic este diferit de zero, ca rezultat al unui grad înalt de ordonare: spinii sunt orientați după o anumită direcție în jurul căreia pot executa mici rotații. Tranziția din faza paramagnetică în faza feromagnetică este privită în modelul Heisenberg [19,24] ca fiind generată de interacțiunea de schimb dintre atomii rețelei cristaline.

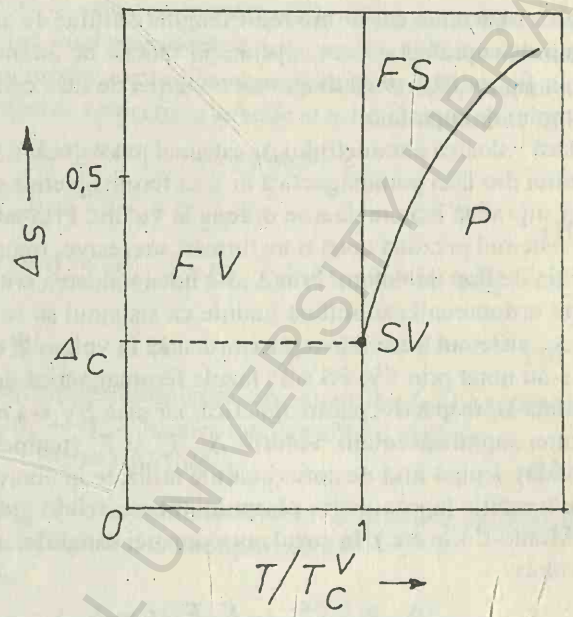


Fig. 10.3
Diagrama tranziției de fază caracteristică unui sistem de spini în modelul Ising ½ cubic simplu, cu suprafață liberă (sistem semiinfinit)

Prezența suprafeței poate să modifice interacțiunea de schimb dintre atomi în stratul de suprafață, astfel încât se poate scrie:

BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

$$J_s = J(1 + \Delta_s). \tag{10.7}$$

Aceasta înseamnă că, în modelul magnetismului de suprafață, interacțiunea de schimb de suprafață o vom exprima în funcție de interacțiunea de schimb din volum. În figura 10.3 se dă diagrama tranziției de fază caracteristică modelului magnetismului de suprafață.

Dacă valoarea parametrului Δ_s este mai mare decât o valoare critică Δ_c, în cursul tranziției din faza paramagnetică în faza feromagnetică sistemul poate să se ordoneze la suprafață înainte de a se ordona în volum. Prin urmare, la temperaturi coborâte, sistemul prezintă două transformări succesive: tranziția de fază de suprafață și tranziția de fază de volum. Prin Δ_c s-a notat valoarea critică a lui Δ_s, valoare la care începe ordonarea la suprafață înainte ca sistemul să se ordoneze în volum. Dacă $\Delta_s < \Delta_c$, sistemul trece într-o stare ordonată în volum la o temperatură T_c^v. În figura 10.3 s-au notat prin FV, FS și P, fazele feromagnetică de volum, feromagnetică de suprafață și, respectiv, paramagnetică, iar prin SV s-a notat punctul multicritic al tranziției suprafață-volum. Valorile Δ_c, T_c^v și T_c^s (temperatura critică a ordonării la suprafață) depind însă de aproximațiile utilizate în abordarea și tratarea fenomenelor de tranziție (aproximația câmpului mediu, teoria grupurilor de renormare, metoda Monte-Carlo etc.). În cazul aproximației câmpului mediu [4] se obțin următoarele valori:

$$\begin{cases} \Delta_c = 0{,}25; \qquad K_B T_c^v / j = 6 \\ \dfrac{T_c^s}{T_c^v} = \dfrac{1}{24\Delta_s}(16\Delta_s^2 + 16\Delta_s + 1) \quad \text{pentru} \quad \Delta_s > \dfrac{1}{4}. \end{cases} \tag{10.8}$$

În tabelul 10.2 sunt date valorile critice Δ_c ale lui Δ_s obținute utilizând diverse aproximații în teoria tranzițiilor de fază.

Tabelul 10.2 Valorile critice ale lui $\Delta_s(\Delta_c)$

Aproximația sau modelul teoretic utilizat	Aproximația câmpului mediu	Teorii diverse privind câmpul efectiv	Teoria grupului de renormare	Metoda Monte-Carlo
Δ_c	0,25[4]	0,3068[25] 0,3297[26] 0,4232[27] 0,4700[28]	0,307[29] 0,357[29] 0,569[30]	0,5[31]

10.3.3 *Curba magnetizației de suprafață*

După cum am arătat deja, se consideră ca model pentru descrierea magnetismului de suprafață un sistem feromagnetic semiinfinit, cu structură cubică simplă, cu

suprafața liberă în planul (100). În cele ce urmează vom presupune un sistem multistratificat, magnetizația per loc fiind presupusă aceeași în oricare dintre straturi. În cadrul aproximației câmpului mediu, expresiile magnetizației stratului de suprafață, a primului strat de sub suprafață și, respectiv, a celuide al n-lea strat, sunt de forma:

$$\begin{cases} \sigma_s = \langle S_i^z \rangle = \tanh\left(4t_s\sigma_s + t\sigma_1\right), & i \in \text{suprafetei} \\ \sigma_1 = \langle S_i^z \rangle = \tanh\left(4t\sigma_1 + t\sigma_s + t\sigma_2\right), & i \in \text{primului strat} \\ \sigma_n = \langle S_i^z \rangle = \tanh\left(4t\sigma_n + t\sigma_{n-1} + t\sigma_{n+1}\right), & i \in \text{stratului } n \geq 2 \end{cases} \quad (10.9)$$

În relațiile (10.9)

$$t_s = \beta J_s \qquad \text{și} \qquad t = \beta J, \quad (10.10)$$

unde σ_{n-1} și σ_{n+1} sunt magnetizațiile corespunzătoare straturilor $(n-1)$ și $(n+1)$ de sub suprafață. Pentru $n \to \infty$, $\sigma_n \to \sigma_v$ – magnetizația de volum, dată de

$$\sigma_v = \tanh(6t\sigma_v). \quad (10.11)$$

Sistemul de ecuații cuplate (10.9) este dificil de rezolvat în cadrul aproximației câmpului mediu și de aceea se apelează și la alte aproximații.

(a) *Aproximația continuului*

Definind $M(R)=\langle S_i^z \rangle$ și $J_{RR'} = J_{ij}$, din (10.6) rezultă pentru magnetizație expresia:

$$\sum_{R'} J_{RR'} M(R') = K_B T \tanh^{-1}\left(M(R)\right). \quad (10.12)$$

S-a considerat R o variabilă continuă, iar $M(R)$ se presupune de valoare mică. Plecând de la aceste ipoteze expresia (10.12) conduce la o ecuație de tip Ginzburg-Landau [24]:

$$A \cdot M(R) + B \cdot M^3(R) - C \cdot \nabla^2 M(R) = 0. \quad (10.13)$$

Existența suprafeței introduce o condiție suplimentară la limită și anume

$$M_s = \lambda \left.\frac{dM}{dz}\right|_{z=0} \quad (10.14)$$

cu

$$\lambda = \frac{a}{1 - 4\Delta_s}, \quad (10.15)$$

unde a este constanta rețelei și $z = 0$ corespunde planului de suprafață al sistemului seemiinfinit ($z > 0$). Deoarece pentru $z \to \infty$ magnetizația M se aproximează prin magnetizația de volum M_v, ecuația (10.13), cu condiția la limită (10.14), poate fi rezolvată analitic [32,33]. În particular, pentru $\lambda > 0$, adică $\Delta_s < \Delta_c$, soluțiile ecuației (10.13) dau pentru magnetizația suprafeței expresia

$$M_s = \text{const.}\,(T_c^v - T), \quad (10.16)$$

spre deosebire de expresia magnetizației de volum care este de forma:

$$M_s = \text{const.}\,(T_c^v - T)^{1/2}\,. \qquad (10.17)$$

Aplicând aproximația continuului în aproximația câmpului mediu [33], pentru $\lambda < 0$ ($\Delta_s < \Delta_c$) și $|T_c^v - T| \ll 1$, pentru magnetizația de suprafață se obține:

$$M_s(T) = M_s(T_c^v) + \frac{3|\lambda|}{aT_c^v}(T_c^v - T) + b\,(T_c^v - T)^2\,, \qquad (10.18)$$

unde $b = 0$ pentru $T > T_c^v$. S-a considerat cazul $\Delta_s = 0{,}5$, iar ecuațiile cuplate (10.9) s-au rezolvat numeric pentrru fiecare strat luat separat. Din (10.18) rezultă că magnetizația de suprafață, ca și derivata ei de ordinul întâi, este o funcție continuă de temperatură în vecinătatea $T = T_c^v$; $\partial^2 M_s/\partial T^2$ prezintă însă o discontinuitate pentru $T = T_c^v$. În figura 10.4 se dă dependența $\sigma_s(T)$ dedusă în aproximația câmpului mediu. Pe figură, n semnifică ordinul aproximației de strat, adică $\sigma_{n-1} = \sigma_n = \sigma_{n+1} = \ldots = \sigma_v$.

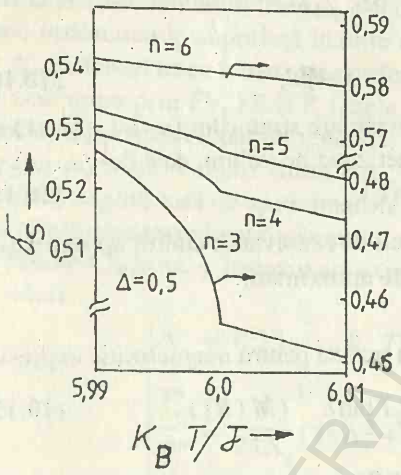


Fig. 10.4

Dependența de temperatură a magnetizației de suprafață în aproximația câmpului mediu al modelului Ising

Experimental s-a găsit că magnetizația de suprafață și derivata ei sunt funcții continue de temperatură la $T = T_c^v$ pentru cazul Gd policristalin [39]; T_c^s este cu aproximativ 15 K mai ridicat decât punctul Curie de volum, $T_c^v = (292{,}5 \pm 0{,}3)$ K.

Din cele de mai sus rezultă că aproximația continuului și variantele sale pot fi utilizate în cadrul modelului magnetismului de suprafață pentru a studia influența suprafeței asupra fenomenelor critice [2,3, 19,24]. Dezavantajul acestei aproximații constă în imposibilitatea obținerii dependenței $M_s(T)$ pe întreg domeniul $T < T_c^v$ sau $T < T_c^s$.

(b) *Aproximația discontinuului*

Se consideră sistemul feromagnetic stratificat în cadrul teoriei câmpului efectiv [4,24,34]. Teoria câmpului efectiv poate fi formulată în acest caz plecând de la dezvoltarea membrului drept al identității exacte (10.4) și introducând condiția de decuplare,

$$\langle S_j^z S_k^z \ldots S_l^z \rangle \cong \langle S_j^z \rangle \langle S_k^z \rangle \ldots \langle S_l^z \rangle \quad \text{pentru } j \neq k \neq \ldots \neq l\,,$$

în funcțiile de corelație multispin rezultante. Temperatura de tranziție corespunzătoare volumului, T_c^V, pentru un sistem cu rețea cubică simplă se obține din:

$$K_B T_c^V / J = 5{,}073 \,. \tag{10.19}$$

Este de dorit ca să se calculeze magnetizația pentru un număr cât mai mare de straturi de sub suprafață (de exemplu, $n = 10$) căci numai astfel se poate trage o concluzie clară cu privire la rolul suprafeței în raport cu volumul. Aceasta ar presupune un volum foarte mare de calcule. S-a apelat atunci la o metodă mai simplă și anume, rezolvarea ecuațiilor cuplate (10.9) să se facă presupunând că începând de la un anumit strat magnetizația rămâne aceeași și egală cu cea din volum. De exemplu, presupunând $\sigma_2 = \sigma_3 = ... = \sigma_n = \sigma_v$, avem așa numita aproximație de trei straturi distincte (suprafața, stratul imediat de sub suprafață și volumul).

În figura 10.5a se dau curbele magnetizației de suprafață, pentru primul strat și pentru volum, obținute prin rezolvarea numerică a ecuațiilor cuplate (10.9) în cadrul teoriei câmpului efectiv pentru $n \leq 10$. În figura 10.5b se dau aceleași curbe de magnetizare obținute în cadrul teoriei câmpului efectiv utilizând aproximația de trei straturi. Nu există (aproape) nici o diferență între reprezentările dinfigura 10.5a și b. Magnetizația de suprafață σ_s variază aproape liniar cu T, ceea ce este în concordanță cu expresia (10.16). O astfel de comportare a lui σ_s a fost pusă în evidență experimental pentru multe materiale feromagnetice cristaline [4].

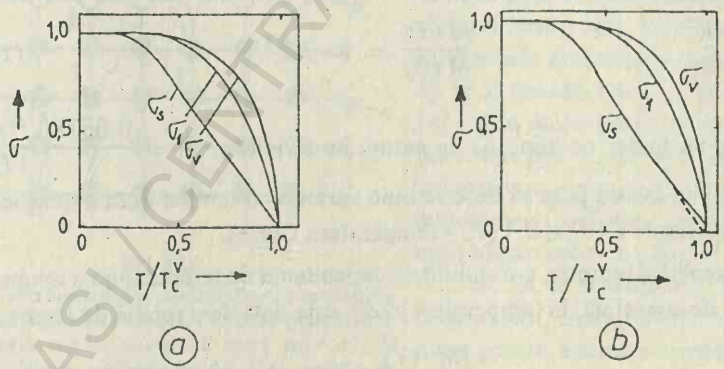


Fig. 10.5

Curbele de magnetizare pentru suprafață, primul strat și volum obținute: (a) prin rezolvarea ecuațiilor cuplate (10.9) în aproximația câmpului efectiv (n=10) și (b) utilizând aproximația de trei straturi [4].

Din cele de mai sus rezultă că aproximația de multistrat (a discontinuului) conduce la rezultate acceptabile privind comportarea termică a magnetizării de suprafață (σ_s) exceptând domeniul temperaturilor foarte apropiate de T_c^V sau T_c^S (dome-

niul critic). În figura 10.5b se observă o mică abatere de la comportarea liniară (linia întreruptă) în vecinătatea $T = T_c^V$, comportarea $\sigma_s(T)$ fiind calculată în aproximația de trei straturi. Abaterea de la liniaritate (expresia (10.16)) poate fi micșorată dacă se alege o aproximație de multistrat convenabilă. Putem să tragem de aici concluzia că, pentru un sistem cu $\Delta_s < \Delta_c$, la $T = T_c^V$, suprafața, considerată ca o entitate separată de volum și aflată la o distanță egală cu o lungime de corelație, este magnetizată numai de magnetizația spontană a volumului [35].

10.3.4 *Legea $T^{3/2}$ a magnetizației de suprafață*

Legea $T^{3/2}$ sau legea Bloch stabilește variația magnetizației substanțelor feromagnetice în aproximația undelor de spin la temperaturi joase și a fost stabilită de F. Bloch [51]. În aproximația undelor de spin se consideră că, în starea de echilibru, la zero asbsolut, toți spinii atomilor constituenți ai cristalului feromagnetic sunt aliniați paralel, fiind puternic corelați. O perturbație provocată de creșterea temperaturii sau de acțiunea unui câmp exterior produce o abatere de la această orientare. Ca urmare a interacțiilor de schimb cu spinii atomilor vecini, abaterea se va propaga în cristal sub forma unei unde de spin. Variația magnetizației în modelul undelor de spin este dată de:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = 1 - AT^{3/2}, \tag{10.20a}$$

unde A este un factor ce depinde de natura materialului: $A = \frac{0{,}0578}{S}\left(\frac{K_B}{2JS}\right)^{3/2}$

Legea $T^{3/2}$ a lui Bloch pare să descrie bine variația cu temperatura a magnetizației până la temperaturi $T / T_c \cong 0{,}3$ (T_c – temperatura Curie).

Experimental și teoretic, s-a stabilit că dependența de temperatură a magnetizației spontane de suprafață, la temperaturi joase, este dată de o relație de forma:

$$\begin{cases} \dfrac{M_s(T)}{M_s(0)} = 1 - B_s T^{3/2} \\ B_s = \lambda_s B_v \end{cases} \tag{10.20b}$$

unde B_s este un factor ce caracterizează contribuția suprafeței în raport cu volumul (B_v). Măsurători experimentale efectuate pe sisteme reale au condus la valori $\lambda_s > 2$ [52,53].

10.4 Modelul anizotropiei de suprafață

10.4.1 *Modelul suprafeței (100) de spini 1 al unui feromagnet Ising ½*

Experimentele efectuate pe diverse materiale feromagnetice masive și sub formă de straturi subțiri au pus în evidență existența unui câmp de anizotropie puternic, care acționează asupra spinilor de la suprafață [15-18,21,22]. Anizotropia magnetică de suprafața poate avea diferite cauze, legate de natura materialului și structura lui, concomitent cu existența însăși a suprafeței. Rolul anizotropiei de suprafață se dovedește a fi extrem de important în studiul proprietăților magnetice ale suprafeței masivului și a straturilor subțiri.

Pentru a se putea aborda problema anizotropiei de suprafață, în contextul anizotropiei unui ion [19], se pleacă de cele mai multe ori de la modelul cel mai simplu, dar și cel mai utilizat, al unui sistem semiinfinit, feromagnet Ising de spini ½, cu structură cubică simplă, dar de spini 1 pe suprafața liberă (100). Această ultimă condiție deosebește modelul ales pentru explicarea anizotropiei de suprafață față de modelul propus pentru magnetismul de suprafață, când și la suprafață se consideră spini ½. În figura 10.6 se reprezintă o porțiune din secțiunea transversală bidimensională printr-o astfel de rețea Ising.

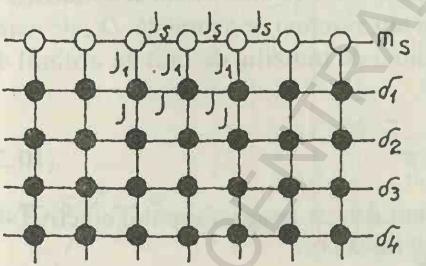


Fig. 10.6

Parte din secțiunea transversală bidimensională printr-o rețea Ising cubică simplă. Cercurile pline semnifică nodurile rețelei ocupate de spini $\mu_m^z = \pm 1$. Pe suprafața liberă, nodurile rețelei sunt ocupate de spini $S_i^z = \pm 1$ și 0.

În modelul unui ion al anizotropiei se consideră că momentele magnetice ale cristalului sunt localizate pe ioni. Interacțiile de schimb cuplează spinii S_i^z și S_j^z (model Ising) ai ionilor vecini i și j și în majoritatea cazurilor aceste interacții pot fi izotrope. În acest caz anizotropia magnetică rezultă din interacțiunea Coulomb a distribuției sarcinii electronice cu câmpul electrostatic cristalin. În absența unui câmp magnetic extern, energiile unui ion sunt minime pentru anumite orientări particulare ale "norului" electronic în raport cu câmpul electrostatic cristalin în care se află acest ion. Ca urmare a cuplajului spin-orbită, spinii se vor orienta preferențial în raport cu axele cristalografice, definind astfel direcțiile de ușoară magnetizare. La aplicarea unui câmp magnetic extern, spinii sunt rotiți cu un anumit unghi față de axa de ușoară magnetizare, "norul" de sarcină electronică este distorsionat, iar energia electrostatică a ionului va crește.

Hamiltonianul sistemului de spini Ising luat aici în discuție (fig. 10.6) se poate scrie [4]:

$$H = -J_s \sum_{(ij)} S_i^z S_j^z - J \sum_{(m,n)} \mu_m^z \mu_n^z - J_1 \sum_{(i,m)} S_i^z \mu_m^z - D_s \sum_i (S_i^z)^2, \quad (10.21)$$

unde variabilele de spin S_i^z iau valorile ± 1 și 0, μ_m^z poate fi ± 1, sumarea făcându-se numai după perechile de spini vecini cei mai apropiați. D_s este parametrul anizotropiei de suprafață, implicând un ion. În particular, dacă D_s tinde la plus infinit, modelul Ising pentru anizotropia de suprafață, implicând un ion (fig. 10.6, hamiltonianul de forma (10.21)), trece în modelul Ising al magnetismului de suprafață (fig. 10.2, hamiltonianul (10.3)). Prin urmare, rezultatele obținute în cadrul modelului anizotropiei magnetice de suprafață pot fi comparate cu acelea obținute în cadrul modelului magnetismului de suprafață.

10.4.2 *Comportări tricritice de suprafață*

Dacă în modelul anizotropiei de suprafață a unui ion (10.21) se consideră $J_1 = 0$, atunci suprafața este decuplată de volum și se comportă ca un sistem feromagnetic Ising bidimensional de spini 1 (modelul Blume-Capel). În acest caz, există un punct tricritic în care sistemul trece de la o tranziție de fază de ordinul doi la o tranziție da fază de ordinul întâi, valoarea parametrului anizotropiei de suprafață, D_s, devenind mare și negativ ($D_s < 0$). În vecinătatea liniei de tranziție de fază de ordinul doi magnetizația $M = \langle S_i^z \rangle$ este dată de

$$M^2 = \frac{1 - \bar{a}}{\bar{b}}, \quad (10.22)$$

unde expresiile pentru parametrii $\bar{a}$ și $\bar{b}$ sunt date în teoria câmpului efectiv [40]. Linia tranziției de fază de ordinul doi este definită prin

$$1 = \bar{a} \quad \text{și} \quad \bar{b} < 0. \quad (10.23)$$

Dar membrul drept al relației (10.22) trebuie să fie pozitiv. Dacă nu este îndeplinită această condiție, tranziția este de ordinul întâi și punctul tricritic poate fi determinat din condiția

$$1 = \bar{a} \quad \text{și} \quad \bar{b} = 0. \quad (10.24)$$

Dacă $\bar{d} \neq 0$, suprafața este cuplată cu volumul, iar în vecinătatea liniei tranziției de fază de ordinul doi magnetizarea de suprafață poate fi scrisă în forma (10.22), de unde se poate determina și diagrama de fază de suprafață. În figura 10.7 este prezentată diagrama de fază a unui sistem feromagnetic, în modelul anizotropiei de suprafață (10.21), în funcție de $|D_s|$ ($D_s < 0$) pentru anumite valori ale lui J_s. Prin cercuri s-au indicat punctele tricritice de suprafață. Punctul critic T_c^V este dat de

(10.20), în cadrul teoriei câmpului efectiv (TCE) sau de $K_B T_c^v / J = 6$, în cadrul teoriei câmpului mediu (TCM).

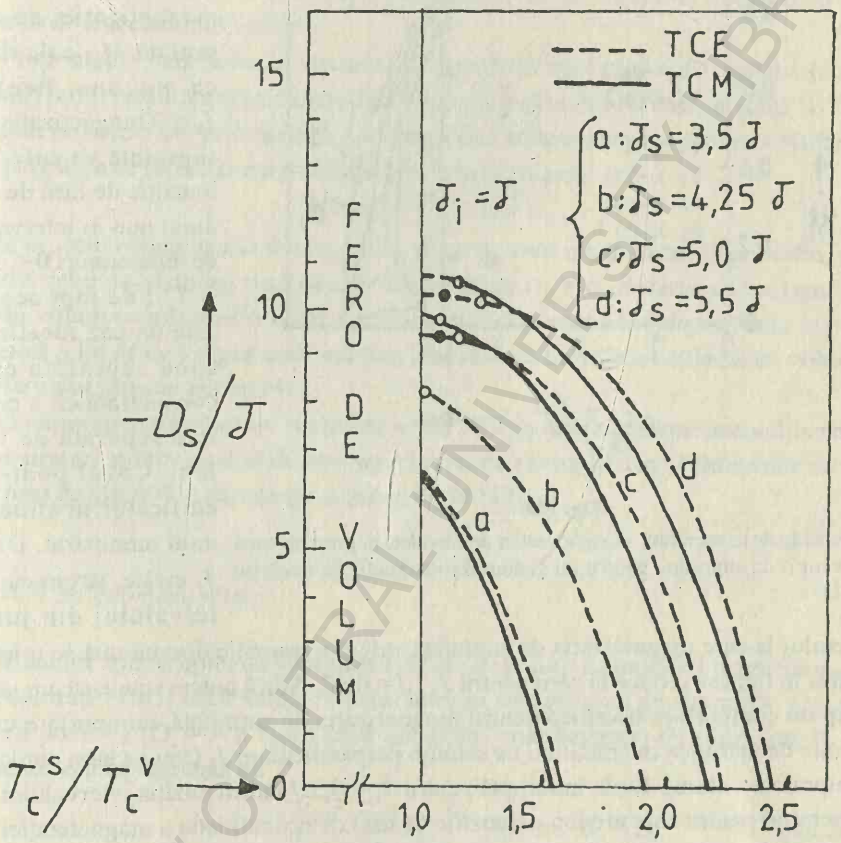


Fig. 10.7

Diagrama de fază a unui sistem feromagnetic, în modelul anizotropiei de suprafață (10.21), în funcție de $|D_s|$ ($D_s < 0$) pentru anumite valori ale lui J_s. TCE – teoria câmpului efectiv; TCM – teoria câmpului mediu.

Presupunem în cele ce urmează că ne situăm într-unul din cazurile particulare reprezentate în figura 10.7 și anume, cazul $-D_s / J_s = 1,96$. Se calculează magnetizația de suprafață în teoria câmpului efectiv, considerând modelul (10.21) al unui feromagnet în aproximația de patru straturi: suprafața, primul strat, al doilea strat și volumul desemnat prin $\sigma_3 = \sigma_4 = ... = \sigma_n = \sigma_v$ (10.9).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

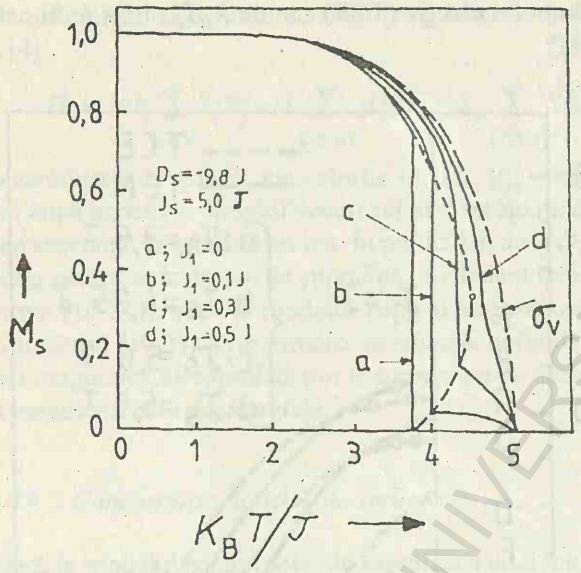


Fig. 10.8

Dependența de temperatură a magnetizației de suprafață în prezența unei anizotropii de suprafață pentru un sistem feromagnetic în modelul (10.21)

În figura 10.8 se reprezintă dependența de temperatură a magnetizației de suprafață M_s, calculată ca mai sus. Pentru $J_1 = 0$ magnetizația de suprafață va suferi o tranziție de fază de ordinul unu în intervalul de temperaturi $0 < T < T_c^V$; de fapt acesta este un caz idealizat, când suprafața este considerată ca o entitate separată de volum. Cazul poate fi edificator în situația unui monostrat. Dacă J_1 crește, lărgimea intervalului din jurul punctului la care magnetizația de suprafață suferă o tranziție discontinuă se micșorează și în final se reduce la zero pentru $J_1 / J = 0{,}42$. Adică putem spune că am găsit un tip de comportare tricritică pentru magnetizația de suprafață, comportare care depinde de mărimea interacțiunii de schimb perpendiculare J_1 (sau de tăria cuplajului suprafață-volum). Linia întreruptă pentru $J_1 = 0{,}3\,J$ indică poziția intervalului de temperaturi pentru care are loc o tranziție de fază de ordinul întâi a magnetizației de suprafață. Punctul reprezentat prin cerc de pe linia întreruptă indică punctul tricritic la care tranziția de fază de ordinul întâi a lui M_s trece într-o tranziție continuă, lărgimea intervalului devenind zero [42]. Din cele de mai sus rezultă că putem vorbi de o comportare tricritică a magnetizației de suprafață numai când luăm în considerare și anizotropia de suprafață.

Experimental, se poate obține un sistem magnetic ca cel descris de relația (10.21) (fig. 10.6) prin creșterea epitaxială a câtorva straturi atomice pe un substrat magnetic [43,44]. Utilizând spectroscopia Auger s-a determinat dependența de temperatură a gradului de polarizare a electronilor Auger pe suprafața unor straturi foarte subțiri de Gd și Tb depuse pe substrate a unor metale tranziționale: Fe(100) și

Ni(100) [45]. Gd cuplează antiferomagnetic atât cu Fe cât și cu Ni, iar Tb prezintă un cuplaj antiferomagnetic cu Fe dacă este depus fără ca să formeze un monostrat (discontinuu). În astfel de sisteme, mărimea spinilor pe suprafață este în mod clar diferită de a acelora din volum.

Proprietățile magnetice în vecinătatea suprafeței unui material magnetic (semi-infinit) pot fi măsurate și prin metoda difracției electronilor de energie joasă (DEEJ) cu spin polarizat sau prin metoda spectroscopiei Mössbauer. De cele mai multe ori investigațiile se referă la magnetizația totală definită prin:

$$M = m_s + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_v , \qquad (10.25)$$

unde m_s este magnetizația de suprafață, σ_1 și σ_2 sunt magnetizațiile primului, respectiv, celui de-al doilea strat de sub suprafață, iar $\sigma_3 = \sigma_v$ desemnează magnetizația de volum (aproximația celor patru straturi). Determinând dependența experimentală a lui M de temperatură se poate stabili dacă suprafața cuplează cu volumul antifero sau fero-magnetic [46].

Comportarea tricritică de suprafață a fost pusă în evidență experimental în cazul unor straturi subțiri de metale pământuri rare, de exemplu, cazul straturilor subțiri (50 nm) de Gd(0001) depuse pe substrat de W [47].

10.4.3 *Fenomene critice*

Modelul anizotropiei de suprafață (10.21) se reduce la modelul magnetismului de suprafață (10.3) dacă valoarea parametrului anizotropiei de suprafață, D_s, este infinit pozitivă ($D_s = \infty$). După cum am arătat, magnetizația de suprafață, σ_s, în regiunea critică este dată de

$$\sigma_s \alpha \begin{cases} (1 - T/T_c^v)^{\beta_1} & \text{pentru } \Delta_s < \Delta_c \qquad (10.26a) \\ (1 - T/T_s^s)^{\beta_1} & \text{pentru } \Delta_s > \Delta_c \qquad (10.26b) \end{cases}$$

unde β_1 este exponentul critic și are valorile [2,3]: $\beta_1 = \frac{1}{2}$ ($\Delta_s < \Delta_c$), în aproximația câmpului molecular, respectiv, $\beta_1 = \frac{1}{2}$ ($\Delta_s > \Delta_c$), în teoria câmpului efectiv.

În cazul unor straturi subțiri de Ni(110) și Ni(001), feromagneți Ising ½, teoretic s-a găsit: $0{,}776 \le \beta_1 \le 0{,}80$ [3]. Experimental, pentru ambele tipuri de straturi, s-a găsit o valoare medie a exponentului critic $\beta_0 = 0{,}8 \pm 0{,}2$ [48], valoare ce este într-o concordanță acceptabilă cu valoarea teoretică.

Pentru straturi de EuS(111) depuse pe Si(111), feromagneți Heisenberg izotropi, teoretic s-a determinat că, $0{,}81 \leq \beta_1 \leq 0{,}88$, în timp ce experimental [49] s-a găsit $\beta_1 = 0{,}72 \pm 0{,}03$. Diferența între valoarea teoretică și cea experimentală s-ar putea explica prin existența unei puternice anizotropii induse de suprafață care nu a fost luată în considerație în calcule.

Determinări experimentale efectuate pe straturi subțiri de Tb(0001) pe W(110), în vecinătatea punctului critic T_c^s, dau pentru exponentul critic valoarea $\beta_1 = 0{,}348 \pm \pm 0{,}01$, ceea ce ar corespunde orientării magnetizației de suprafață de-a lungul unei axe ușoare [49,50].

10.5 Distribuția aleatorie a anizotropiei la suprafață sau la interfață

După cum se știe, suprafețele materialelor magnetice cristaline sunt, de cele mai multe ori, sediul unor neomogenități neîntâlnite în volum. Cazul cel mai frecvent este acela al straturilor subțiri cristaline crescute pe un substrat sau cazul structurilor de multistrat (multilayer). În aceste situații la interfață poate să apară distorsionarea rețelei, interdifuzia diferitelor specii atomice etc. Ca urmare, la interfața (suprafața) materialelor cristaline feromagnetice poate să se formeze un strat foarte subțire de material magnetic amorf sau, altfel spus, avem de a face cu o suprafață (interfață) amorfă (fig. 10.9).

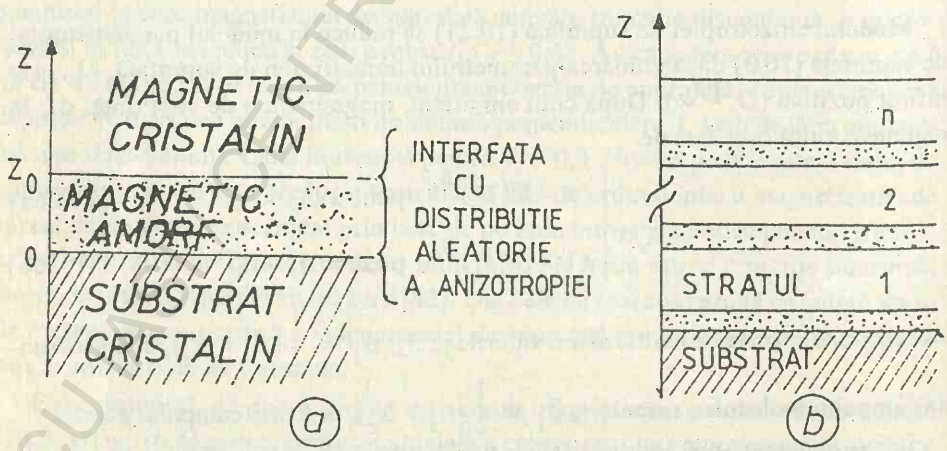


Fig. 10.9

a) Model de structura cu strat magnetic amorf la interfața material magnetic cristalin – substrat cristalin; b) Model de structură cu straturi magnetice amorfe la interfețe într-un sistem multistrat (*multilayer*).

Pe de altă parte, pentru sistemele aliaje amorfe de tipul pământuri rare – metale de tranziție și aliajele amorfe ale pământurilor rare Hamiltonianul câmpului cristalin se poate scrie:

$$H_c = -\overline{D}\sum_i (S_i^z)^2 , \qquad (10.27)$$

unde se consideră că axa ușoară locală, la nivelul fiecărui spin, este distribuită aleatoriu, în direcție, iar valoarea lui $\overrightarrow{D}$ este pozitivă. Modelul distribuției aleatorii a anizotropiei descrie bine proprietățile micromagnetice în aliajele amorfe de tipul celor enumerate mai înainte [56].

Din cele de mai sus rezultă că, la interfața (suprafața) unor materiale magnetice cristaline poate să apară o distribuție aleatorie a direcției anizotropiei. Fie z_0 grosimea stratului amorf de interfață (fig. 10.9a). Luând în considerație și termenul interacțiunii de schimb, Hamiltonianul densității de energie se poate scrie:

$$H = \frac{1}{2}A(\nabla\Phi)^2 - \overline{D}(z)\cos^2(\Phi - \eta_0(r)), \quad z > 0, \qquad (10.28)$$

unde parametrul de anizotropie satisface condițiile: $\overline{D}(z)=\overline{D}$ pentru $z < z_0$ și $\overline{D}(z)=0$ pentru $z > z_0$. Φ este unghiul pe care vectorul magnetizării îl face cu o axă arbitrară din planul xy (planul suprafeței sau interfeței). $\eta_0(r)$ este funcția de distribuție aleatorie a vectorului de poziție r. Magnetizația medie în domeniul $z > z_0$ este de forma [57]:

$$M(z) = M_0\left(1 - \frac{\lambda}{\alpha z}e^{-\alpha z}\right) \qquad (10.29)$$

cu $\alpha = (K/A)^{1/2}$ și $\lambda = \dfrac{\Omega z\overline{D}^2}{32\pi^2A^2}$,

unde K este constanta anizotropiei cristaline de volum (J/m^3), iar Ω este volumul regiunii din materialul cristalin masiv în care se propagă dinspre interfață (suprafață) împrăștierea axelor de anizotropie. Unii autori [57] au găsit că anizotropia aleatorie induce într-un strat de interfață (aproximativ 100 Å, în cazul sistemului Fe/GaAs) o ușoară fixare a fluctuațiilor vectorului magnetizării.

Modelul anizotropiei aleatoriu distribuită la suprafață a fost verificat experimental și în cazul unor benzi amorfe magnetice, de exemplu, din aliajul $Fe_{78}B_{13}Si_9$ [58]. Momentul magnetic în funcție de adâncimea z într-o bandă amorfă prezintă o variație exponențială de forma:

$$\delta\mu(z) = \delta\mu_s \cdot \exp(-z/\xi), \qquad (10.30)$$

BUCUREȘTI CENTRUL DE DOCUMENTARE UNIVERSITY LIBRARY

unde $\delta\mu(z)$ este diferența dintre valoarea momentului la adâncimea z de suprafață și valoarea momntului de volum, $\delta\mu_s$ este diferența dintre valoarea momentului de volum și valoarea momentului la suprafață, iar ξ este o lungime de coerență. Experimental s-au obținut următoarele valori: $\delta\mu_s = 10{,}3\ \mu_{BP}$ și $\xi = 81$ Å. Lungimea de coerență ξ este net diferită de lungima de coerență (corelație) definită în modelul magnetismului de suprafață (10.3), care este de obicei de ordinul distanțelor interatomice, aproximativ 2 Å. Împrăștierea direcției magnetizării la suprafață (~ ±50°), împrăștiere care se extinde și pe o anumită adâncime în volum, precum și modificarea momentului magnetic la suprafață s-ar datora rugozității fin scalate a suprafeței benzii amorfe [57-59] datorită procedeului de obținere.

În toate cazurile prezentate mai sus, s-a presupus că $\overline{D} > \overline{J}$, unde $\overline{J}$ desemnează interacția de schimb aleatoriu mediată la suprafață (interfață). Dacă interacțiile anizotropice (ale unui ion) predomină asupra interacțiilor de schimb, suprafața (interfața) estee "aspră" din punct de vedere magnetic – spinii sunt orientați aleatoriu și această distribuție în direcție se propagă și pe o anumită adâncime în volum. Altfel spus, suprafața (interfața) se comportă ca un asperomagnet (din latinescul *aspero* = a înăspri). În domeniul temperaturilor joase este de așteptat ca dependența de temperatură a magnetizației unui asperomagnet să fie ca cea din figura 10.10 [4]. Pe figură, T_0 corespunde temperaturii la care sistemul se divide complet în microdomenii și sub care legea $T^{3/2}$ este slab definită.

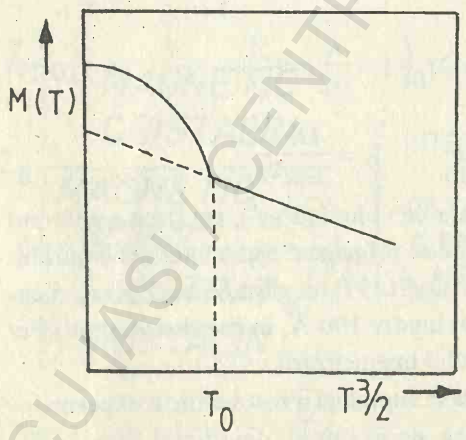


Fig. 10.10
Dependența de temperatură a magnetizării unei suprafețe asperomagnetice la temperaturi joase

Microdomeniile sunt regiuni din sistemul asperomagnetic ordonate feromagnetic cu anizotropie uniaxială efectivă mică. Axele ușoare ale diferitelor microdomenii sunt ordonate aleatoriu în sensul că spinii efectivi ai microdomeniilor sunt distribuiți într-un con cu unghi pe jumătate Φ. De exemplu, o astfel de comportare a fost pusă în evidență experimental în cazul unor straturi subțiri amorfe de Sm-Ni în prezența unui câmp extern aplicat ($H \cong 10 K O_e = 8 \cdot 10^3$ kA/m). Sub o anumită temperatură (T_0), sub care interacțiile anizotropice aleatorii, $\overline{D}$, ale unui ion de Sm devin foarte intense și Φ este suficient

de mare, excitațiile magnetice (undele de spin) nu există.

Dacă $\overline{D} > \overline{J}$, structura magnetică de suprafață este puternic influențată de intensitatea câmpului magnetic exterior aplicat. În funcție de mărimea câmpului exterior pot să apară și să se dezvolte trei tipuri de structuri [60,61]. În câmpuri slabe sistemul se găsește într-o fază speromagnetică puternic corelată astfel încât excitațiile de spin nu pot fi observate (în latină, *spero* = a spera să devină; la noi, asperomagnet) [56]. În câmpuri intense, apare o structură asperomagnetică indusă de câmp. Sistemul se caracterizează printr-o structură de spin slab necoliniară, în care mărimea proiecției spinului pe direcția câmpului extern variază pe toată suprafața. În câmpuri foarte intense, structura de spin necoliniară tinde să dispară, orientarea spinilor urmărind direcția câmpului.

BIBLIOGRAFIE

1. MILLS, D.K., Phys. Rev., B3(1971) 3887
2. BINDER, K., în *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol.8, editors C. Domb and J.L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983) p.1
3. DIEHL, H.W., în *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol.10, editors C. Domb and J.L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983) p.76
4. KANEYOSHI, T., *Introduction to Surface Magnetism*, Boca Raton, CRC Press, Florida, 1991
5. HASEGAWA, H., în *Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems II*, editors L.M. Falicov, F. Mejia-Lira and J. Morán-López (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p.175
6. FREEMAN, A.J., FU, C.L., SHINISHI, S., WEINERT, M., în *Polarized Electrons in Surfaces Physics*, editors M. Takahashi et al. (World Scientific, Singapore, 1985) p.3
7. FREEMAN, A.J., FU, C.L., LEE, J.I., OGUCHI, T., în *Physics of Magnetic Materials*, editors M. Takahashi et al., World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1987
8. CHUN, L.I., FREEMAN, A.J., FU, C.L., J. Magn. Magn. Mater., 83(1990)51
9. RAU, C., JIN, C., XING, G., Phys. Lett., 144A (1990) 406
10. NÉEL, L., J. Phys. Radium, 15(1954)225
11. GRADMANN, U., J. Magn. Magn. Mater., 54(1986)733
12. HEINRICH, B., URQUHART, K.B., ARROTT, A.S., COCHRAN, J.F., MYRTLE, K., PURCELL, S.T., Phys. Rev. Lett., 59(1987)1756
13. KOON, N.C., JONKER, B.T., VOLKENING, F.A., KREB, J.J., PRINZ, G.A., Phys. Rev. Lett, 59(1987)2463
14. PURCELL, S.T., HEINRICH, B., ARROTT, A.S., J. Appl. Phys., 64(1988)5337
15. GAY, J.G., RICHTER, R., Phys. Rev. Lett., 56(1986)2728
16. GAY, J.G., RICHTER, R., J. Appl. Phys., 61(1987)3362

17. BERGHAUS, A., FARLE, M., LI, Y., BANBERSCHKE, K., în *Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems II*, editors L.M. Falicov, F. Mejia-Lira and J.L. Morán-López (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p.61

18. KORECKI, J., GRADMANN, U., Phys. Rev. Lett., 55(1985)2491

19. BURZO, E., *Fizica fenomenelor magnetice*, Edit. Academiei, București, Vol. II-1981, Vol.3-1983

20. BARB, D., *Efectul Mössbauer și aplicațiile sale*, Edit. Academiei, București, 1972

21. OEPEN, H.P., KIRSCHNER, J., Phys. Rev. Lett., 62(1989)819

22. SCHEINFEIN, M.R., UNGURIS, J., CELOTTA, R.J., PIERCE, D.T., în *Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems II*, editors L.M. Falicov, F. Mejia-Lira and J.L. Morán-López (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p.2

23. BURSUC, I.D., SUCIU, M.P., *Pături subțiri feromagnetice*, Edit. Academiei, București, 1969

24. CRIȘAN, M., ANGHEL, AL., *Tranziții de fază și fenomene critice* (Edit. Dacia, Cluj-Napoca, 1983) p.14

25. KANEYOSHI, T., TAMURA, I., SARAMENTO, E.F., Phys. Rev., B28(1983)6491

26. TAMURO, I., SARAMENTO, E.F., FITTIPALDI, I.P., KANEYOSHI, T., Phys. Status Solidi (b), 118 (1983)409

27. SARAMENTO, E.F., TAMURA, I., KANEYOSHI, T., Z. Phys., B54(1984)241

28. SANCHEZ, J.M., MORÁN-LÓPEZ, J.L., în *Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems*, editors L.M. Falicov and J.M. Morán-López (Springer-Verlag, Berlin, 1986) p.114

29. BUKHARD, T.W., EISENNIEGLER, E., Phys. Rev., B16(1977)3213

30. TSALLUS, C., în *Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems*, editors L.M. Falicov and J.L. Mo-rán-López (Springer-Verlag, Berlin, 1986) p.98

31. BINDER, K., LANDAU, D.P., Phys. Rev. Lett., 52(1984) 318

32. KUMAR, P., Phys. Rev., B10(1974)2928

33. LUBENSKY, T.C., RUBIN, M.H., Phys. Rev., B12(1975)3885

34. CALLEN, H.B., Phys. Lett., 4(1963)161

35. WOLFRAM, T., DEWAMES, R.E., HALL, W.F., PALMBERG, P.W., Surface Science, 28(1974)45

36. MORÁN-LÓPEZ, J.L., SANCHEZ, J.M., Phys. Rev., B39(1989)9746

37. PAYANDEH, B., ROBERT, M., Phys. Rev., B41(1990)2339

38. LANDAU, D.P., BINDER, K., Phys. Rev., B41(1990) 4786

39. RAU, C., ROBERT, M., Phys. Rev. Lett., 58(1987)2714

40. KANEYOSHI, T., J. Phys. C: Solid State Physics, 19(1986) L557

41. POPPARD, A.B., *The Elements of Clasical Thermodinamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1957

42. KANEYOSHI, T., Physica A, 163(1990)533

43. TABORELLI, M., ALLENSPACH, R., BOFFA, G., LANDOLT, M., Phys. Rev. Lett., 56(1986)2869

BCU Cluj / Central University Library

44. CARBONE, C., KISKER, E., Phys. Rev., B36(1987)1280

45. PAUL, O., TOSCANO, S., HÜFRSH, W., LANDOLT, M., J. Magn. Magn. Mater., 84(1990)L7

46. KANEYOSHI, T., Phys. Rev., B43(1991)6109

47. WELLER, D., ALVARADO, S.F., Phys. Rev., B37(1988)9911

48. ALVARADO, S.F., CAMPAGNA, M., CICCACCI, F., HOPSTER, H., Appl. Phys., 53(1982)7920;

49. DIEHL, H.W., EISENRIEGLER, E., Phys. Rev., B30(1984)300

50. RAU, C., JIN, C., ROBERT, M., Phys. Lett., 138A(1989)334

51. BURSUC, I.D., SULȚANU, N.D., *Solidul. Fenomene. Teorii. Aplicații* (Edit. Științifică, București, 1991) p.318

52. WALKER, J.C., DROSTE, R., STERN, G., TYSON, J., J. Appl. Phys., 55(1984)2500

53. KORECKI, J., PRZYBYLSKI, M., GRADMANN, U., J. Magn. Magn. Mater., 89(1990)325

54. PAPUȘOI, C., *Proprietăți magnetice ale corpului solid și fenomene de rezonanță magnetică*, Partea II (Universitatea "Al. I. Cuza" Iași, 1988) p.129

55. ANGHEL, AL., *Magnetismul metalelor: Metode și modele* (Edit. Dacia, Cluj-Napoca, 1986) p.7

56. KANEYOSHI, T., *Amorphous Magnetism*, Boca Raton, CRC Press, Florida, 1984

57. CULLEN, J.R., HATHAWAY, K.B., COEY, J.M.D., J. Appl. Phys., 63(1988)3449

58. IVISON, P.K., COWLAM, N., GIBBS, M.R.J., PENFOLD, J., SHACKLETON, C., J. Phys.: Condensed Matter, 1(1989)3655; J. Non-Crystall. Solids, 117(1990)666

59. DING, B.Z., LU, J., WANG, J.T., LI, S.L., LI, G.S., J. Magn. Magn. Mater., 89(1990)70

60. CHUDNOVSKY, E.M., SEROTA, R.A., J. Phys. C: Solid State Physics, 16(1983)4181

61. CHUDNOVSKY, E.M., SASLOW, W.M., SEROTA, R.A., Phys. Rev., B33(1986)251

62. NAIT-LAZIZ, H., DEMANGEAT, C., *On a PossibleAntiferromagnetic to Ferromagnetic Transition in Terms of the Slab Thickness*, 6th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSF6), Paris 1992, Abstracts, p.104

63. PAYSUK, V.V., LAUTER, H.J., BLAND, J.A.C., PETRENKO, A.V., *Magnetic Properties of Ultrathin Films Studied by Polarized Neutron Specular Reflection*, ICSFS6, Paris 1992, Abstracts, p.67

64. BALCERZAK, T. et al., *Magnetic Properties of Monolayer with a Modified Gaussian Distribution of Exchange Integrals*, 13th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS13), Glasgow 1991, DIGEST, p.342

65. BLAND, J.A.C. et al., *Magnetization and Magnetorezistance of Co/GaAs (001) Films*, ICMFS13, Glasgow 1991, DIGEST, p.329

66. GRONCKEL, H.A.M. et al., *Interfaces and Strain in Multilayers Probed by NMR*, ICMFS 13, Glasgow 1991, DIGEST, p.183

67. TANG, H. et al., *Investigation of Interface Magnetism of Fe (100)/Ag (100) Multilayers Grown by Molecular Beam Epitaxy*, ICMFS 13, Glasgow 1991, DIGEST, p.178

68. SULȚANU, N., *Magnetic Anisotropy of Ni-W Thin Films*, ICSF6, Paris 1992, Abstracts, p.105

BCU IAȘI CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

69. PICK, S., DREYSSÉ, H., "Magnetic Anisotropy of a Transition Metal Monolayer and Bilayer", Appl. Surf. Science, 65/66 (1993) 140

70. ILKOVIC, V., "Surface Phase Diagrams of the Semi-infinite Ising Model with Surface Amorphization", Appl. Surf. Science, 65/66 (1993) 149

71. SULȚANU, N., *Perpendicular Magnetic Anisotropy of Nickel-Tungsten Thin Films*, 14th General Conference of the European Physical Society, Condensed Matter Division, Madrid, March 28-31 1994, Europhysics Conference Abstracts, Vol. 18A, p.129

72. RETTORI, A., *Surface Magnetic Reconstruction*, International Conference on Magnetism, Warsaw, Poland, August 22-26 1994, Abstracts, p.496

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE DE STUDIU AL SUPRAFEȚELOR

CAPITOLUL 11

11.1 Introducere

Studiul fenomenelor ce au loc la suprafață (interfață) este important deoarece atomii din straturile superficiale ale solidelor se găsesc în stări și condiții deosebite față de volum. Astăzi se efectuează cercetări complexe ale suprafeței corpului solid legate de:

– structura geometrică de suprafață;

– structura electronică, adică precizarea spectrului energetic al stărilor electronice de valență, cu precizarea densității spațiale de sarcină cât și a structurii energetice a stărilor electronice libere;

– dinamica suprafeței, adică obținerea de date experimentale cu privire la oscilațiile termice ale suprafeței considerate;

– magnetizația de suprafață;

– compoziția chimică de suprafață și date cu privire la cinetica reacțiilor la suprafață.

Metodele experimentale de studiu al suprafeței corpului solid se bazează pe punerea în evidență a rezultatului interacțiunii dintre diferiți agenți și suprafața corpului când se emit fluxuri de particule sau de radiații secundare.

O suprafață curată poate fi caracterizată dacă se cunosc: 1) mărimea și orientarea celulei elementare; 2) pozițiile atomilor în celula elementară.

Pentru a caracteriza o suprafață contaminată – cu adsorbit pe ea, avem nevoie de următoarele date: 1) numărul stărilor legate; 2) densitățile la saturație ale stărilor legate relative la numărul lor și la densitatea atomilor de pe suprafață și 3) periodicitatea adsorbitului.

Metodele cele mai utilizate pentru caracterizarea unei suprafețe le putem grupa ca mai jos.

BCU ASHER CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1. *Metoda difracției electronilor de energie joasă* (DEEJ), este o metodă directă;

2. *Metode cinetice*, ce au la bază mecanismele desorbției (termice, activată electronic sau ionic, fotodesorbția, desorbția în câmp);

3. *Metodele spectroscopiei* de electroni, spectroscopiei de fotoemisie, spectroscopiei electronice Auger. Aspecte legate de spectroscopia de fotoemisie sunt prezentate în capitolele 6 și 7; de asemenea, o prezentare a tuturor metodelor spectroscopiei de electroni este dată în lucrarea *Analiza structurală prin metode fizice* – E. Luca și colab., Ed. Academiei, vol.II, 1985;

4. *Metodele microscopiei optice, electronice sau fotoelectronice* (microscopia tradițională sau cu efect tunel). În capitolele 3 și 6 ale prezentei lucrări au fost descrise metodele microscopiei electronice tradiționale (Cap. 3), precum și metodele microscopiei fotoelectronice și cu efect de câmp (Cap. 6). Pentru probleme legate de metoda microscopiei optice metalografice, care presupune lucrul în lumină reflectată, și posibilitățile de utilizare la studiul suprafețelor solide pot fi consultate lucrările unor autori ca: H. Colan și al., I. Nicolaescu, E. Luca și al.;

5. *Spectroscopia Mössbauer de suprafață.*

11.2 Difracția electronilor de energie joasă (DEEJ)

La baza metodei DEEJ stă fenomenul de interferență dintre undele electronice împrăștiate de atomii regiunii de suprafață a unui solid cristalin, fenomen descoperit de Davison și Germer (1927). Altfel spus, DEEJ constă în reflexia coerentă a electronilor de energii din domeniul 5-500 eV pe câteva straturi atomice de la suprafața unui solid cristalin. Fenomenul de difracție are loc dacă lungimea de undă λ (în angströmi), dependentă de diferența de potențial de accelerare a sursei de electroni,

$$\lambda = 12{,}2638 / V^{1/2}, \qquad (11.1)$$

este de ordinul dimensiunilor atomice pentru V din domeniul "energiilor joase". Sensibilitatea aparte a suprafeței în procesul DEEJ rezultă din faptul că pierderile de energie mari ale electronilor ($\Delta E \geq 5$ eV) determină un drum liber mediu scurt al ciocnirilor inelastice, $5 < \bar{l} < 10$ Å. Deoarece cei mai mulți detectori de electroni au o rezoluție în energie $\Delta E \leq 0{,}5$ eV, rezultă că se poate realiza o detecție discriminatorie efectivă a electronilor "reflectați" de la adâncimi mai mari decât $\bar{l}$. Pot fi detectați, de asemenea, și electronii care suferă un singur proces de ciocnire inelastică

deoarece procesul de ciocnire are loc pe o distanță aproximativ egală cu $\bar{l}$ pe suprafață.

Să considerăm solidul cristalin ca fiind format dintr-o mulțime de straturi atomice (plane cristaline) paralele la o suprafață dată. Un electron incident de vector de undă $\vec{k}$ și impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ suferă fenomenul de reflexie coerentă (difracție) pe rețeaua cristalului (fig. 11.1). Electronul de vector de undă $\vec{k} = \vec{k}_\perp + \vec{k}_{\parallel}$ este împrăștiat elastic de către cristal și trece într-o stare caracterizată de vectorul de undă

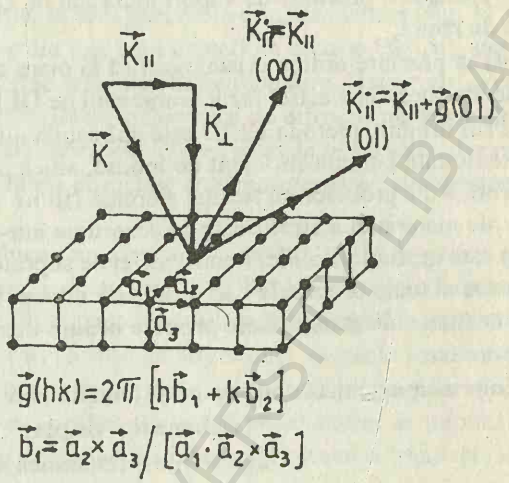


Fig. 11.1
Ilustrare a fenomenului de difracție a electronilor pe un cristal

$\vec{k}' = \vec{k}'_{\parallel} + \vec{k}'_\perp = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}'_\perp$. Datorită simetriei de translație a rețelei periodice este valabilă legea conservării impulsului, de unde rezultă:

$$\begin{cases} \vec{k}' = \vec{k} = \vec{g} \\ k = \left|\vec{k}_{\parallel}\right| = \left(\dfrac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} \sin\theta \end{cases} \qquad (11.2)$$

pentru electroni de energie E incidenți sub un unghi θ pe suprafață, în raport cu normala la aceasta. $\vec{g}$ desemnează vectorii fundamentali ai rețelei reciproce. Din analiza intensităților fasciculului difractat se pot obține informații cu privire la structura eșantionului.

Datorită interacției puternice dintre electronii lenți și solid, experimentele vor fi efectuate în vid ultraînalt ($p \leq 10^{-8}$ Torr) pentru a preveni contaminarea suprafeței în timpul experimentului.

Probele care pot fi studiate prin DEEJ trebuie să îndeplinească anumite condiții:

1) să nu fie modificate proprietățile lor prin interacția cu fasciculul de electroni; de exemplu, să nu se producă disociația în cristalele ionice sau să se desoarbă particulele (atomi sau molecule) adsorbite pe suprafață etc.;

2) să nu se încarce electric sub acțiunea bombardamentului electronic;

3) să aibă o presiune de vapori joasă sau, în cazcontrar, să se folosească dispozitive de răcire;

4) să prezinte ordine cristalografică la mare distanță, pe regiuni suficient de întinse ale suprafeței astfel încât fenomenul de DEEJ să aibă loc.

Prin urmare, metoda DEEJ este aplicabilă numai pentru studiul suprafețelor cu periodicitate laterală suficient de întinsă, adică pentru suprafețele monocristalelor, suprafețe ale probelor cu textură fibroasă (filme subțiri, folii subțiri etc.) sau suprafețe ale materialelor stratificate cu dezordine într-o direcție normală la suprafață, așa cum este grafitul pirolitic. Pentru astfel de suprafețe se poate studia nu numai structura dar și toate procesele care modifică într-un fel sau altul periodicitatea laterală sau ordinea, adică așa zisele procese ordine-dezordine, adsorbție, desorbție, condensare etc.

În principiu, există două tipuri de aranjamente experimentale în DEEJ (fig.11.2):

1) sisteme tip "display";

2) sisteme difractometrice.

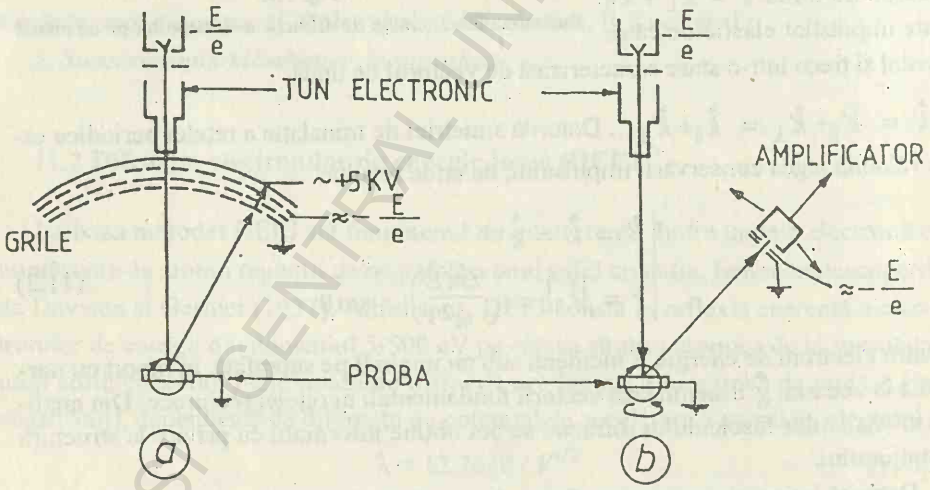


Fig. 11.2

Tipuri de aranjamente experimentale în DEEJ: a) aranjament tip display; b) aranjament difractometric.

În aranjamentele "display" (fig. 11.2a) electronii împrăștiați sub un unghi solid mare sunt detectați simultan pe un ecran fluorescent. Electronii împrăștiați inelastic și electronii secundari generați de fasciculul incident sunt eliminați cu ajutorul unui

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

câmp electric de retardare dintre grile. În aranjamentele difractometrice (fig. 11.2b) electronii împrăștiați într-un unghi solid mic sunt captați de o cutie Faraday sau de un canalizator de electroni, după ce trec prin câmpul de retardare. Detectorul și cristalul se rotesc astfel încât toate unghiurile de incidență și de difracție necesare să fie acoperite. Aranjamentul "display" are avantajul vitezei mari de observație, dar pentru măsurători cantitative ale intensității difractate este recomandabil aranjamentul difractometric.

Tunul electronic produce, de obicei, un fascicul de curent 0,1-10 μA și de diametru 0,1-1 mm, depinzând de energia electronilor (5-500 eV). Coerența fasciculului este asigurată în primul rând de divergența unghiulară care asigură o împrăștiere coerentă pe regiuni ale probei de câteva sute de angstromi. Aceasta înseamnă că amplitudinile de împrăștiere pot proveni numai de la atomii unei regiuni de coerență, iar împrăștierea totală se obține ca rezultat al sumării intensităților de împrăștiere corespunzătoare tuturor regiunilor coerente din interiorul secțiunii transversale a fasciculului.

O atenție deosebită trebuie acordată pregătirii probelor pentru investigare. Există mai multe căi de preparare a eșantioanelor în funcție de proprietățile lor chimice, termice, mecanice: tăierea urmată de polizare mecanică, chimică sau electrochimică, curățirea suprafeței fiind una din operațiile pregătitoare de cea mai mare importanță. Dacă clivarea probei nu este posibilă, după introducerea în incinta cu vid ultraînalt, suprafața acesteia va fi curățată "in situ" prin bombardament cu ioni sau prin reacția cu gaze cum ar fi O_2 și H_2. De exemplu, înlăturarea C sau S de pe metale se face prin reacția acestora cu O_2, uneori urmată de reducerea în atmosferă de H_2.

Pentru studii cantitative, de cele mai multe ori este necesară investigarea unei suprafețe aproape perfecte, cum ar fi cazul orientării suprafeței cu cel puțin 0,01° față de planul cristalin de studiat. Figuri DEEJ pot fi obținute frecvent și de la microprobe cu suprafețe foarte rugoase și neomogene cu condiția să existe o fracțiune din suprafața studiată suficient de mare (> 10%) pentru a produce aceleași figuri DEEJ ca și în cazul unei suprafețe aproape perfecte.

În scopul menținerii curate a suprafeței, presiunea în incinta cu probă va fi menținută, în tot timpul observației, la mai puțin de 10^{-7} Torr. În cazul studiilor de interacție a suprafețelor cu gazele presiunea în incintă va fi de cel mult 10^{-4} Torr.

Pozițiile maximelor de difracție dau informații cu privire la mărimea și orientarea celulei elementare, iar prin analiza intensității maximelor de difracție în funcție de energia electronilor difractați se pot deduce pozițiile atomilor în celula elementară și distribuțiile dintre atomii adsorbiți și cei ai substratului. În figura 11.3 se dă o figură DEEJ pentru o suprafață curată de Pt în trepte (fig. 11.3a), precum și modelul structural propus (fig. 11.3b).

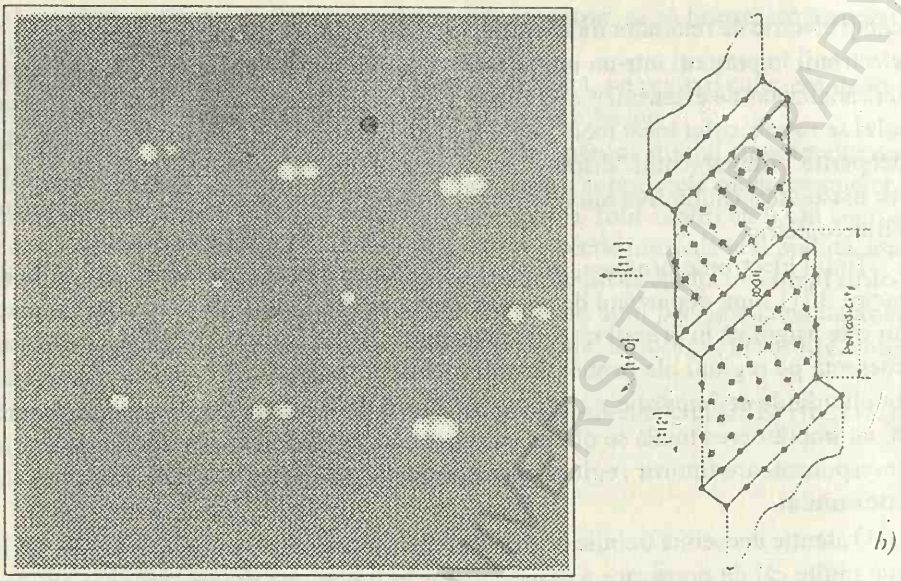


Fig. 11.3
a) Figură DEEJ de la o suprafață curată de Pt în trepte.
b) Model structural propus pentru suprafața observată (Lang, Joyner și Samorjai).

Variația în intensitate și lărgime a fracțiunii fasciculului difractat, în funcție de gradul deacoperire, ne dă informații cu privire la interacțiile adsorbit-adsorbit. Dacă intensitatea fasciculului de electroni difractat este proporțională cu gradul de acoperire, adsorbitul se prezintă de obicei sub forma unor insule, în timp ce dacă intensitatea este proporțională cu gradul de acoperire la o putere mai mare decât unu, cel mai probabil adsorbitul este distribuit aleatoriu. Lărgimea fasciculului adsorbit $\Delta w_{1/2}$ dă aproximativ gradul de ordonareal adsorbitului, $\Delta w_{1/2} \cong 2\,/\,l + w_0$, unde w_0 este rezoluția instrumentală, iar l este distanța peste care există ordonarea. Rezoluția instrumentală tipică este de 0,01 $Å^{-1}$, astfel încât se pot determina grade de ordonare pentru $l \leq 100$ Å. În figura 11.4 se dau figurile de difracție DEEJ de la o suprafață (100)W, pentru un fascicul de 60 eV, curată sau contaminată cu O_2 sau Cu. În figura 11.5 se dau modelele structurale propuse pentru un strat de atomi adsorbiți pe o suprafață (100), cum ar fi cea a W (fig. 11.4).

Din dependența de temperatură a intensității fasciculului difractat și a lărgimii acestuia se pot obține informații cu privire la gradul de ordonare al adsorbitului pe suprafață. La temperaturi suficient de coborâte adsorbitul va fi imobil si deci incapabil de ordonare, iar la temperaturi înalte mișcarea termică va determina o descreștere în intensitate a maximelor de difracție.

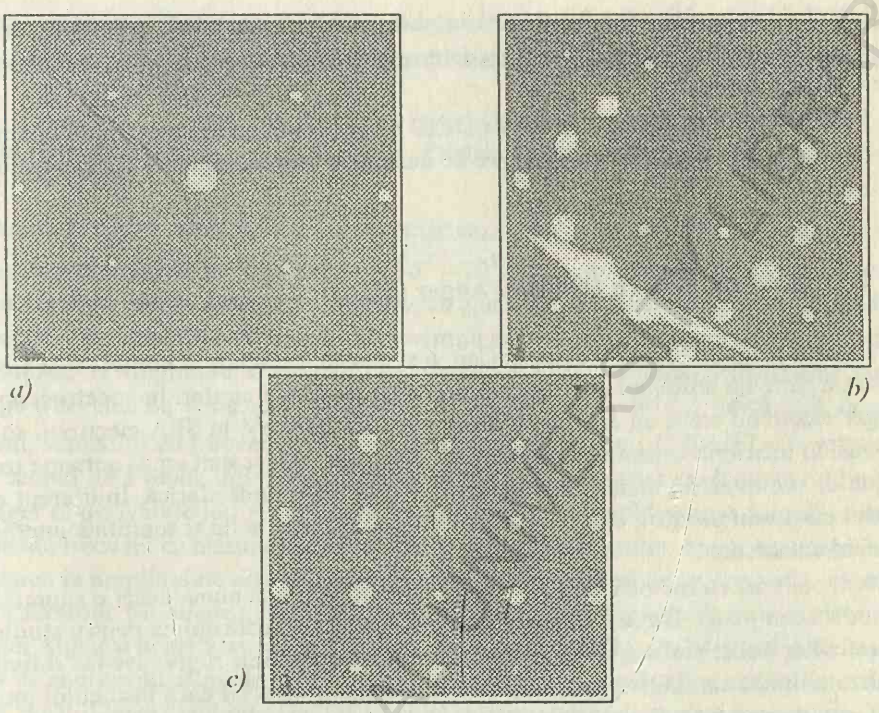


Fig. 11.4

Figuri de difracție DEEJ de la o suprafață {100}W: a) figură de simetrie (1x1) de la suprafața curată; b) figură de simetrie (2x1) de la o suprafață cu O_2 adsorbit; c) figură de simetrie c(2x2) contaminată cu atomi de Cu (Czanderick).

Din dependența de temperatură a intensității fasciculului difractat și a lărgimii acestuia se pot obține informații cu privire la gradul de ordonare al adsorbitului pe suprafață. La temperaturi

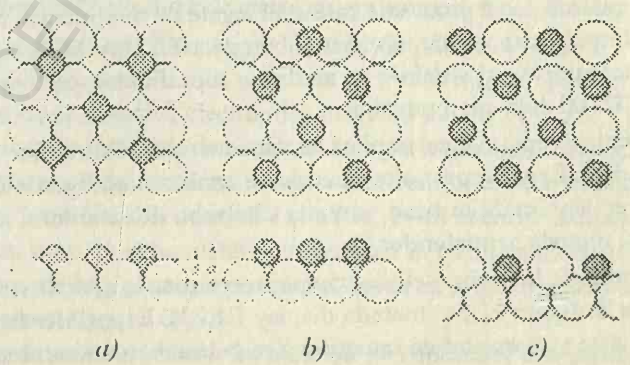


Fig. 11.5

Modele structurale pentru un strat de atomi adsorbiți, de simetrie c(2x2), pe o suprafață {100} (vedere de sus și laterală)

suficient de coborâte adsorbitul va fi imobil și deci incapabil de ordonare, iar la temperaturi înalte mișcarea termică va determina o descreștere în intensitate a maximelor de difracție.

Pentru studii detailate măsurătorile DEEJ se pot cupla cu măsurători ale funcției de lucru, spectroscopie Auger, spectre de desorbție termică, spectre de împrăștiere ionică etc.

11.3 Spectroscopia cu electroni Auger (SEA)

Efectul Auger a fost prezentat în Cap. 6 și constă, pe scurt, în emiterea de electroni de către un atom, cu energii caracteristice atomului emitor. În spectroscopia Auger electronii emiși au energii cuprinse între 10-2000 eV. În SEA electronii sunt produși în interiorul cristalului de fotoni X, electroni, ioni și sunt emiși aproape izotropic de atomi astfel încât pot fi descriși teoretic de o undă sferică. Indiferent de modul cum sunt produși, electronii emiși se propagă prin solid și suprafață interacționând cu aceștia.

Prin contrast cu metoda DEEJ, metoda SEA nu necesită numaidecât o suprafață periodică sau plană. De aceea, spectroscopia Auger se poate aplica pentru studiul suprafețelor policristaline, amorfe sau fracturate. Suprafețele ruguroase fac dificilă analiza chimică cantitativă a stratului de suprafață, în special dacă fasciculul incident este departe de a fi sub incidență normală (apar efectele de umbră). Pentru suprafețe lucioase acest lucru este posibil cu o mare precizie. Spectroscopia Auger nu dă numai informații cu privire la compoziția chimică, dar și informații structurale datorită atenuării puternice a electronilor Auger în drumul către suprafață. În plus, pot fi studiate toate procesele care sunt legate de modificarea compoziției chimice a suprafeței și care au loc în vid mai bun de 10^{-4} Torr. SEA este în prezent una din metodele universal valabile de analiză a suprafețelor, cu o sensibilitate de aproximativ 1/100 dintr-un monostrat.

Spectroscopia Auger implică analiza energiei electronilor emiși de pe suprafața de studiat. Există mai multe metode de analiză a energiei electronilor emiși, cele mai frecvent întâlnite fiind: metoda câmpului de retardare, metoda oglinzii cilindrice și metoda hemisferelor.

Modul de lucru în metoda câmpului retardat în spectroscopia de electroni este sugerat în figura 11.2a (metoda display DEEJ). Experimental s-a constatat că substratul este slab excitat de radiațiile X și la bombardamentul ionic, dar puternic excitat de electroni. Se pune atunci problema de a diferenția răspunsul substratului de cel al suprafeței de bombardament electronic. Pentru aceasta se modifică potențialul de retardare astfel că energia "de trecere"a electronilor, E_a, variază. Se creează

astfel un fel de filtru energetic "trece sus" pentru electronii de energii $E > E_a$, care sunt detectați de către un colector (ecran fluorescent). Intensitatea maximă a semnalului detectat va fi: $I_{a0} = \int_{E_a}^{E_0} I(E)\,dE$. Pentru a obține distribuția de energie $I(E)$ semnalul trebuie derivat, ceea ce se realizează prin suprapunerea unui semnal de tensiune alternativă, de frecvență $\nu = 10^2 - 10^5$ Hz, peste potențialul de retardare și se detectează numai semnalul alternativ, cu ajutorul unui detector lock-in. Semnalul alternativ detectat este dat numai de electronii ce trec prin "fereastra de energie" determinată de amplitudinea tensiunii de modulare. Prin acordarea detectorului lock-in pe frecvență nu se detectează derivata de ordinul întâi a lui I_{a0}, adică $I(E)$. În general, semnalul cu frecvență 2ν, care este proporțional cu $[dI(E)/dE]$ este măsurat cu scopul de a reține influența substratului. Prin urmare, sunt evidențiate nu liniile Auger ci derivatele lor. Amplitudinile derivatelor – "amplitudinile Auger" – sunt folosite frecvent ca măsură adecvată pentru intensitățile liniilor Auger deoarece modularea în amplitudine este suficient de mică, astfel încât să nu se producă o mediere a acestora. Modularea maximă admisă a amplitudinii depinde de forma și lățimea liniei Auger și poate varia de la 1 la 10 V, de la un maxim la altul. Un astfel de analizor de energie cu câmp de retardare, prezintă următoarele avantaje: construcție simplă, posibilitatea combinării cu DEEJ și intensitate destul de mare a fasciculului detectat în raport cu mărimea fasciculului primar și localizarea acestuia pe probă. Metoda câmpului de retardare se utilizează, de asemenea, în toate cazurile când distribuția de energie este mediată peste un unghi solid mare. Metoda este dezavantajoasă în cazul zgomotelor înalte produse de electronii cu energie, $E_a < E < E_0$.

Zgomotul înalt din analizoarele de energie cu câmp de retardare poate fi evitat dacă se utilizează un analizor trece bandă care lasă să treacă numai electronii cu energie "de interes", astfel că numărul electronilor detectați devine $N \sim \sqrt{I(E)}$, în loc de $N \sim \sqrt{I_{a0}}$. Din această categorie de analizori face parte analizorul cu oglindă cilindrică și analizorul hemisferic. Analiza energiei electronilor are loc în câmpul electrostatic radial creat între cilindrii coaxiali 1 și 2 (fig. 11.6) în cazul analizorului cu oglindă cilindrică sau între două hemisfere concentrice în cazul analizorului hemisferic. În cele ce urmează vom prezenta pe scurt construcția și funcționarea analizorului cu oglindă cilindrică (fig. 11.6).

Fasciculul de electroni primari (fasciculul incident pe suprafață) este produs de un tun electronic (G). Semnalul Auger este foarte sensibil la mărimea fasciculului și localizarea acestuia pe probă. Tensiunea de modulare ΔV se aplică peste tensiunea de analizat V iar în detecție se folosește un amplificator lock-in.

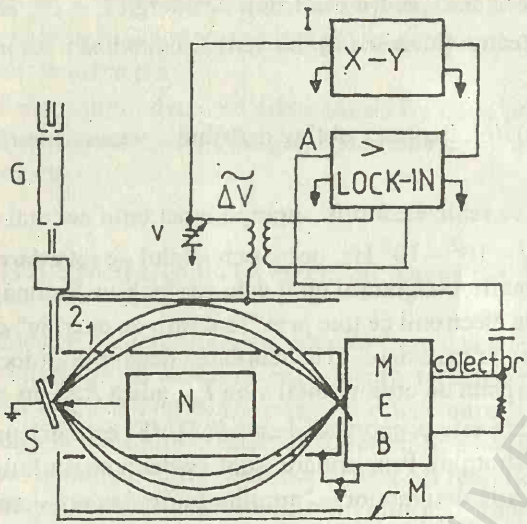


Fig. 11.6
Schema cuprinzând componentele unui analizor energetic de electroni cu oglindă cilindrică. I – inscriptor X-Y sau osciloscop; A – amplificator lock-in; MEB – microscop electronic cu baleiaj.

În figura 11.7 se dă distribuția după energie a electronilor din fasciculul "reflectat", $N(E)$ și a derivatei $[dN(E)/dE]$, de pe suprafața unui eșantion de Ag, excitată de electroni de energie 3 keV. S-a utilizat un analizor energetic tip oglindă cilindrică; $\delta(E)$ este coeficientul de emisie secundară al primei dinode (10^{-10} A).

Utilizând un analizor energetic cu oglindă cilindrică și un fascicul electronic de diametru foarte mic (5-10 μm) se pot obține imagini electronice Auger ale unor structuri de suprafață (circuite integrate). În figura 11.8, de exemplu, sunt date imaginile electronice Auger pentru un circuit integrat pe Si, care conține un tranzistor. Primele patru figuri sunt imagini electronice obținute cu electroni Auger de la Si, O, P și Au. Ultimele două figuri și schema compară imaginile obținute cu electroni Auger de la Au și Mo, imagini obținute după înlăturarea a suficient material, prin bombardament ionic, astfel că devine vizibilă interfața de Mo dintre contactele de Au și substratul de Si.

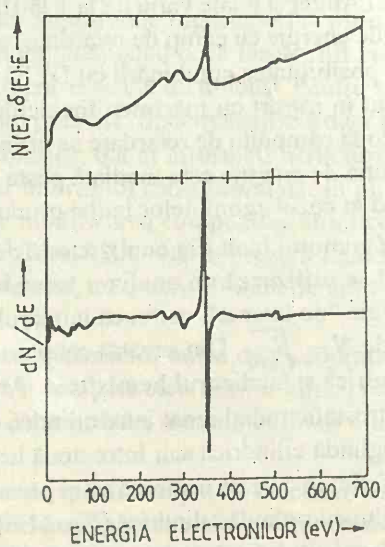


Fig. 11.7
Distribuția energiei electronilor, N(E) și a derivatei $[dN(E)/dE]$ pentru suprafața Ag, obținute cu analizor energetic tip oglindă cilindrică (Morabito).

Pe de o parte, spectroscopia electronică Auger poate fi utilizată pentru determinarea compoziției de suprafață. Pe de altă parte, adâncimea mică de la care sunt e-

mișI electronii Auger dă posibilitatea studiului distribuției atomice într-o direcție normală la suprafață, strat cu strat. Aceasta se poate realiza prin înlăturarea succesivă a straturilor de suprafață, prin pulverizare, ca urmare a unui bombardament ionic al suprafeței, concomitent cu înregistrarea spectrelor Auger (P.W. Palmberg, J.M. Morabito). Condițiile tipice de pulverizare sunt: presiunea gazului (Ar) din incintă $1\text{-}5\cdot10^{-5}$ Torr, energia fasciculului de ioni (Ar^+) 0,5-2 keV, densitatea de curent a fasciculului 0,2-20 $\mu A/cm^2$ și diametrul fasciculului pe probă de la câțiva mm până la 1 cm. Deoarece adâncimea de emisie a electronilor Auger este mică (~10 Å) densitatea curentului fasciculului de ioni va fi constantă pe o arie mai mare decât aceea a fasciculului incident de electroni.

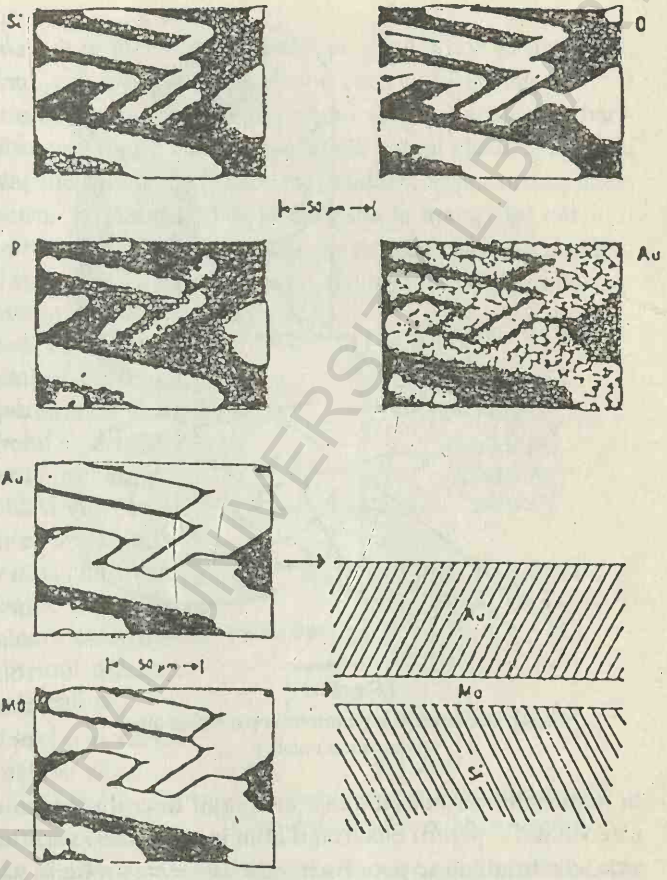


Fig. 11.8
Imagini electronice Auger ale unui tranzistor pe un cip de Si (Ferguson)

11.4 Microscopia cu efect tunel

11.4.1 *Microscopia electronică cu efect tunel*

Microscopul electronic cu efect tunel a fost inventat de Bennig și Rohrer în 1982, pentru ca, în 1986, când au primit premiul Nobel pentru fizică, să propună

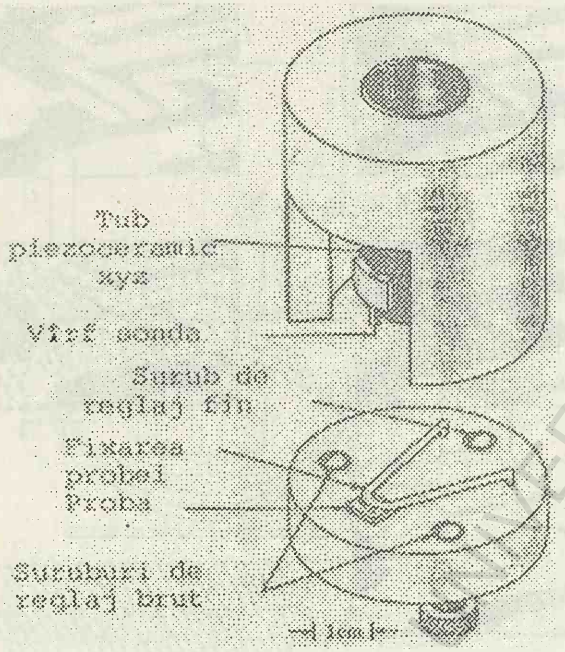


Fig. 11.9
Capul de măsură al unui microscop cu efect tunel (Hansma și colab.)

varianta microscopului tunel cu baleiaj. Un astfel de microscop dă posibilitatea vizualizării directe în spațiul real a structurii și dinamicii suprafeței materialelor.

În figura 11.9 se reprezintă capul de măsură (piesa principală) a unui microscop tunel. Partea principală o constituie un vârf metalic (de obicei din wolfram) care se deplasează pe suprafața materialului la o distanță foarte mică, de ordinul angstromilor.

În figura 11.10 se reprezintă tunelarea electronului în vecinătatea suprafeței probei în lipsa, respectiv, în prezența vârfului conductor. Datorită atracției exercitate de ionii pozitivi din stratul superficial al probei, un electron are o energie mai mică în materialul de studiat decât în spațiul liber dintre material și vârf. Același lucru este valabil și pentru electronul aflat în materialul vârfului. Conform mecanicii clasice, electronii nu se pot mișca între suprafața probei și vârf datorită faptului că ei ar

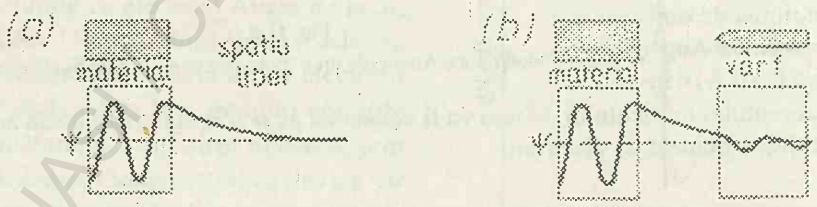


Fig. 11.10
Reprezentarea funcției de undă electronică în materialul de studiat și în spațiul liber (a), respectiv în materialul vârfului conductor (b), aflat în vecinătatea probei de studiat.

pierde energie la ieșirea din material. Deoarece comportarea electronilor se supune mecanicii cuantice ei pot tunela prin spațiul liber până la vârf. În figura 11.11 se

reprezintă energia potențială a unui electron în funcție de poziția față de un metal. Fie L distanța dintre suprafața probei și vârful conductor, ceea ce înseamnă că $x < 0$ reprezintă poziții ale electronului în interiorul materialului vârfului. Înălțimea barierei, $U = q\Phi$ este dată de diferența dintre energia potențială a unui electron în afara și în materialul de studiat, Φ fiind funcția de lucru a materialului. Prin urmare, energia potențială U a unui electron în materialul de studiat sau în materialul vârfului este comparabilă cu cea a electronului în vid (dacă se presupune că proba și vârful sunt din același material). Dacă energia cinetică a unui electron de la suprafața materialului este E, atunci electronul părăsește suprafața cu energia totală (U-E), care reprezintă tocmai funcția de lucru electronică de suprafață. În microscopia cu efect tunel direcția în care electronii tind să traverseze bariera este controlată prin aplicarea unei tensiuni între probă și vârf. În aceste condiții are loc tunelarea preferențială a electronilor de pe suprafață către vârf. Datorită acestui potențial de orientare (bias voltage) funcțiile de lucru electronice ale suprafeței și vârfului sunt diferite, conducând la o tunelare preferențială.

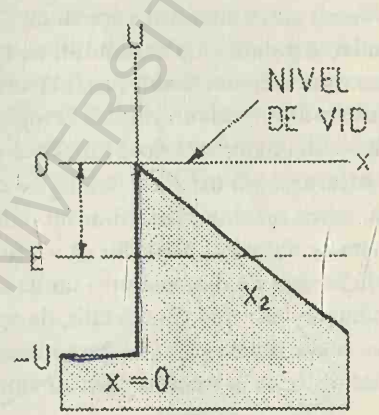


Fig. 11.11
Energia potențială a unui electron într-un metal și în vecinătatea acestuia

Aceasta este ca și cum proba și vârful ar fi din materiale diferite (ceea ce se întâmplă de obicei). În plus, bariera de potențial (fig. 11.11) în partea de sus nu va fi plată ci înclinată astfel încât să reflecte câmpul electric dintre suprafață și vârf. De obicei, înălțimea barierei, U, este mai mare în comparație cu diferența dintre funcțiile de lucru electronice ale suprafeței și vârfului, iar tensiunea bias (de orientare) este mică în comparație cu $\Phi = U/q$.

Domeniul caracteristic al lărgimii de tunelare – întinderea laterală a unei trepte de tunelare, delta, depinde de funcția superficială (U–E). Pentru o valoare tipică, $U - E = 4$ eV, întinderea laterală a tunelării este:

$$\delta = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U-E)}} = \frac{\hbar c}{\sqrt{2mc^2(U-E)}} = 0{,}98\ \text{Å} \approx 1\ \text{Å}. \qquad (11.3)$$

Probabilitatea ca un electron să tuneleze prin barieră este dată de coeficientul de transmisie,

$$T \approx \exp\left(-\frac{2L}{\delta}\right), \qquad (11.4)$$

unde L este lărgimea barierei (s-a presupus cazul unei bariere largi, $L > \delta$). Curentul electronic de tunelare va fi proporțional cu T. Densitatea de curent de tunelare se poate scrie:

$$j = \frac{q^2 V}{4\pi^2 L \delta \hbar} \exp\left(-\frac{2L}{\delta}\right), \qquad (11.5)$$

unde $q = e$ este sarcina electronului și V este tensiunea bias dintre suprafața probei și vârf. Se observă că j este puternic dependent de L datorită termenului exponențial. O modificare a lui L cu 0,01 Å determină o modificare a curentului electronic de 0,98 ori, adică curentul variază cu 2%, modificare posibil de măsurat. Această dependență puternică a curentului de tunelare de lărgimea barierei de tunelare stă la baza microscopiei tunel. Prin măsurarea lui j la vârful care mătură suprafața probei se obțin informații cu privire la topografia suprafeței. În principiu, pentru $L > 10$ Å (câteva diametre atomice) tunelarea nu mai are loc.

Microscopia tunel cu baleiaj se caracterizează printr-o excelentă rezoluție laterală, adică rezoluția detaliilor nu numai în profunzime ci și în planul suprafeței. Aceasta se datorește faptului că vârful utilizat este foarte ascuțit; tipic, deschiderea vârfului este de dimensiunea unuia sau a doi atomi. Prin urmare, suprafața poate fi sondată în cele mai fine detalii, de aproximativ 2 Å lărgime. Un astfel de vârf ascuțit se poate obține prin polizare mecanică sau electrochimică ca și în cazul vârfurilor tester utilizate în microscopia cu emisie autoelectronică (Cap. 6).

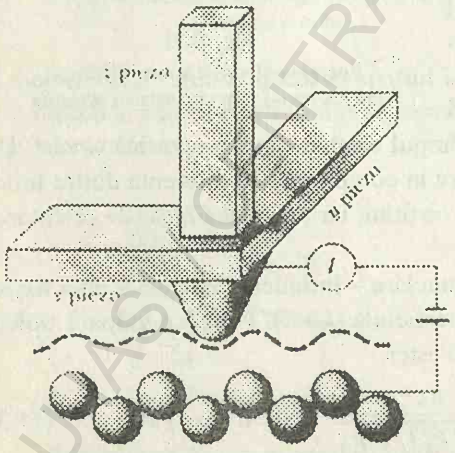


Fig. 11.12
Reprezentare schematică a modului de lucru cu un microscop tunel cu baleiaj. Vârful este montat pe un scaner x,y,z piezoelectric.

Există două moduri de operare în microscopia tunel cu baleiaj (fig.11.12). În **modul curent constant** se aplică mai întâi o diferență de potențial de operare convenabilă între suprafață și vârf, de obicei, cuprinsă între 2 mV și 2 V. Se aduce apoi vârful foarte aproape de suprafața de studiat astfel încât curentul tunel devine măsurabil. Vârful este apoi deplasat pe suprafață și se măsoară curentul de tunelare. Un circuit cu reacție negativă modifică poziția verticală a vârfului (direcția z) pentru a menține curentul de tunelare constant, adică se menține constantă distanța de separație L dintre vârf și profilul suprafeței. Se obține astfel o imagine a detaliilor în profunzimea suprafe-

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ței prin reprezentarea lui z în funcție de pozițiile laterale (x,y). Obținerea unei imagini presupune o multitudine de scanări în direcția laterală (y), în timp ce vârful înaintează (direcția x). Spunem că se obține o imagine în "spațiul real" a structurii suprafeței.

În **modul înălțime constantă** vârful baleiază (scanează) suprafața menținută la un potențial constant și aproape constantă poziția vârfului în raport cu planul suprafeței și se înregistrează curentul de tunelare. Se obține astfel o imagine a suprafeței în planul (x,y). Această metodă permite o baleiere rapidă a suprafeței, de 100 de ori mai rapidă ca în modul de lucru curent constant, deoarece vârful nu este obligat să se deplaseze în sus și în jos (direcția z), urmărind "denivelările de teren". Aceasta necesită un timp minim de vizualizare globală a suprafeței. Spunem că se obține o imagine în "timp real" a suprafeței. Prin acest mod de lucru se pot vizualiza procese ce se petrec pe suprafață, adică se pot obține imagini "în mișcare" ale suprafeței. De exemplu, se pot observa procesele de aranjare a atomilor strat cu strat în depunerile de straturi subțiri sau procesele de aranjare a atomilor în procesul de adsorbție.

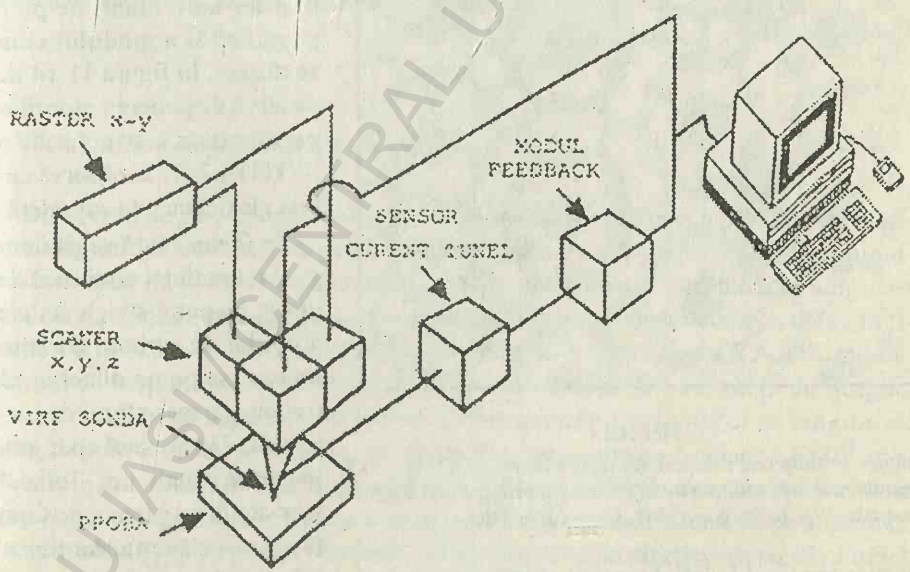


Fig. 11.13
Schema de ansamblu a unui microscop electronic de tunelare cu baleiaj

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

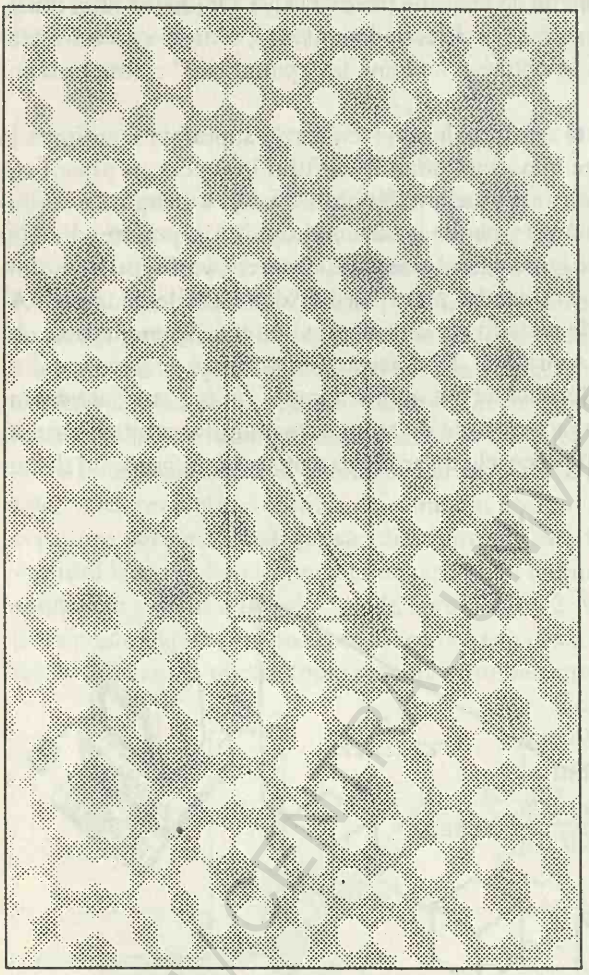


Fig. 11.14

Imagine în timp real a suprafeței restructurate a Si(111) – 7x7, obținută prin microscopia tunel cu baleiaj prin metoda înălțime constantă (WA Technology 1992, Cambridge, UK).

În figura 11.13 se dă schema de ansamblu a unui microscop electronic cu efect tunel cu baleiaj. Componentele microscopului sunt: scanerul piezoelectric x,y,z; senzorul de măsurare a curentului tunel; modulul electronic feedback pentru controlul distanței z față de suprafață a capului de măsură; modulul electronic pentru controlul rasterului pe x-y; un calculator electronic pentru vizualizarea imaginilor.

Microscopia tunel cu baleiaj permite evidențierea atomilor individuali de pe o suprafață și a modului cum se dispun. În figura 11.14 de observă dispunerea atomilor pe suprafața restructurată a Si(111) – 7x7; se observă celula elementară de suprafață.

În figura 11.15 se dă imaginea suprafeței unui strat de grafit. Se pot distinge inelele atomilor de carbon. De asemenea, se poate observa că trei din cei șase atomi de carbon din fiecare inel apar mai jos decât ceilalți trei. Toți cei șase atomi se găsesc, de fapt, la aceeași înălțime, dar trei apar mai jos fiind legați direct cu atomi din substratul inferior. Atomii de pe suprafață care apar mai sus nu se leagă direct cu atomii de dedesubt, altfel spus, pentru acești atomi norul electronic se extinde mai mult către suprafața exterioară și ei apar mai sus. Prin urmare, o astfel de imagine obținută cu microscopul tunel cu baleiaj reprezintă o topografie a distribuției electronice a atomilor de pe suprafață.

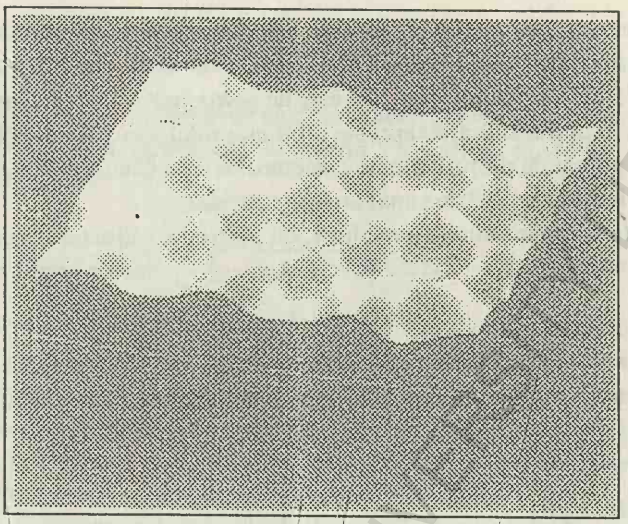


Fig. 11.15

Imagine a suprafeței unui strat de grafit obținută prin microscopie tunel cu baleiaj prin metoda curent constant (în spațiul real). Se observă aranjamentul individual al atomilor de pe suprafață.

(Hansma și colab.)

11.4.2 *Microscopia fotonică cu efect tunel*

După cum se știe, la microscoapele tradiționale rezoluția este limitată de mărimea lungimii de undă atașate particulelor utilizate. Prin urmare, rezoluția unui microscop optic nu poate fi mai mare de 2000 Å, aproximativ jumătate din lungimea de undă a radiației vizibile și nu se vor putea obține niciodată detalii ca cele din figurile 11.14 și 11.15. Microscoapele electronice au o rezoluție de 2 Å, utilizând electroni cu lungimea de undă atașată de 4 Åsau mai mică. Din relația L. de Broglie, $\lambda = h/p$, rezultă că impulsul electronului, corespunzător unei astfel de lungimi de undă, trebuie să fie de 3100 eV/c, corespunzător unei viteze $v = p/m = 1{,}8\times10^6$ m/s. Electronii cu o astfel de viteză sau mai mare pătrund adânc în interiorul probei și nu vom putea obține nici o informație cu privire la atomii individuali de pe suprafață. Una din soluții, pntru a mări rezoluția, a fost microscopia electronică cu efect tunel. Altă soluție este utilizarea microscopiei tunel cu fotoni.

În 1989, J.M. Guera inventează microscopul tunel cu fotoni. Fotonii incidenți pe o suprafață cu reflexie totală internă, cum ar fi aceea a unei lame plan-paralele translucide a unui microscop cu reflexie (metalografic), tunelează printr-un spațiu sub-

micronic în prezența unei probe dielectrice. Curentul de tunelare se modifică exponențial cu lărgimea spațiului de tunelare. Rezoluția verticală este mai mică de un nanometru (~ 0,75 λ), iar rezoluția laterală este de aproximativ 0,29 λ. Tunelarea fotonică poate da topografia suprafeței probei mult mai fidel, deoarece rezoluția verticală este limitată numai de performanțele detectorului de a decela diferitele intensități de modulare a luminii reflectate (imaginea de tunelare).

Când un foton, venind dintr-un mediu 1, cu indice de refracție n_1, cade la limita de separare cu un mediu 2, cu indice de refracție $n_2 < n_1$, sub un unghi critic (limită)

$$\sin^{-1}(n_2/n_1) \tag{11.6}$$

sau mai mare, el tunelează prin mediul 2 creând în acesta un câmp electric (figura 11.16). Deoarece nu are loc aproape nici un transfer de energie în mediul 2, se spune

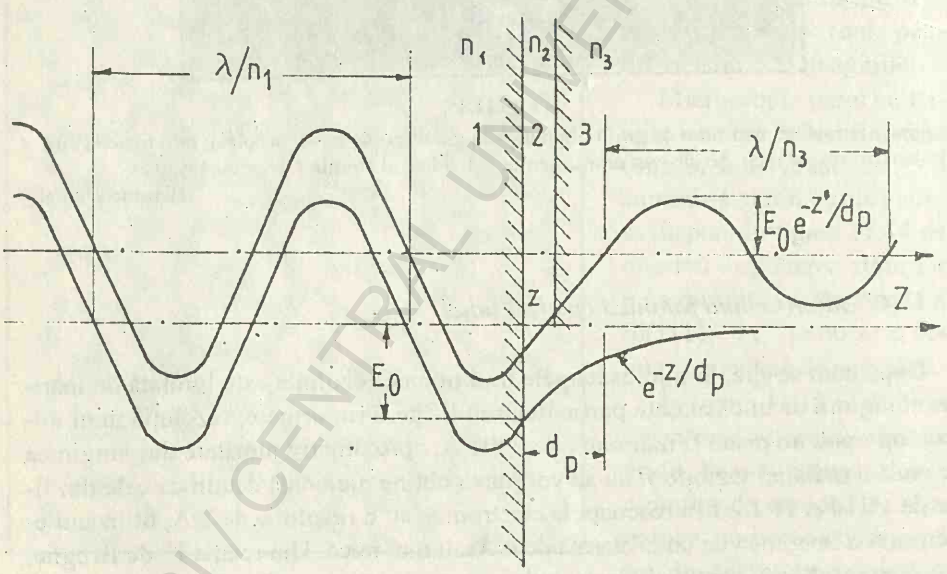


Fig. 11.16
Atenuarea câmpului electric sursă (din mediul 1), în mediile 2 și 3 ca urmare a tunelării fotonilor prin mediul 2

că avem de a face cu un fenomen de reflexie totală internă și câmpul electric în mediul 2 se atenuează puternic (câmp evanescent). Amplitudinea câmpului evanescent descrește exponențial cu distanța z, normală la limita de reflexie totală internă (RTI), astfel că:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E_{ev} = E_0 \exp\left(-\frac{z}{d_p}\right), \tag{11.7}$$

unde E_0 este amplitudinea câmpului electric asociat fotonilor în mediul 1 la graniță, iar d_p este adâncimea de pătrundere în mediul 2 la care E_0 scade de e ori (e – baza logaritmilor naturali):

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi (\sin^2\theta - n_{21}^2)^{1/2}}; \tag{11.8}$$

λ_1 este lungimea de undă în mediul dens 1, $\lambda_1 = \lambda/n_1$, θ este unghiul de incidență, iar $n_{21} = n_2/n_1$. În prezența unui al treilea mediu cu indice de refracție $n_3 > n_2$, fotonii de tunelare vor cupla, ca și cum reflexia internă nu ar fi totală. Este interesant de discutat relația (11.7) în termenii potențialului de tunelare; mărimea energiei transferate, pentru o lărgime z a spațiului de tunelare, depinde de interdependența complexă dintre constantele optice ale mediului 3 și potențialul de tunelare. O modificare a distanței de separare z dintre mediile 1 și 3 determină o variație invers exponențială a energiei de transfer, astfel încât dacă suprafața mediului 3 prezintă variații verticale și laterale ale constantelor optice, lumina reflectată la granița mediului 1 cu mediul 2 este modulată corespunzător. În aceste condiții, semnalul obținut de la fotonii care tunelează poate fi convertit într-o imagine a suprafeței 3. Profilometria suprafeței poate fi dedusă întocmai și direct din imaginea de tunelare fotonică dacă se cunoaște cu precizie dependența dintre energia transferată și grosimea z a spațiului de tunelare.

În figura 11.17 se dă schema de principiu a unui microscop tunel cu fotoni, iar în figura 11.18 se dă în detaliu poziționarea obiectivului microscopului în raport cu proba.

Microscopul optic este echipat cu un dispozitiv de iluminare vertical (Kohler) și cu un fototub. Obiectivul microscopului are o apertură numerică (NA) mare și este imersat în ulei ce vine în contact cu o lamelă translucidă cu fețe plan-paralele, situată pe probă (fig. 11.18). Suportul probei permite mișcarea după cele trei direcții (x,y, z). Cu ajutorul unei videocamere, montată pe fototub, se convertește fasciculul de tunelare într-un semnal video ce poate fi redat pe un osciloscop sau monitor. Rezoluția verticală a unui astfel de microscop este de sub un nanometru (0,7-0,9 nm), în schimb se mărește rezoluția laterală (în planul x,y) în comparație cu aceea a unui microscop tunel cu electroni.

În figura 11.19 se dă imaginea suprafeței unui cap de înregistrare magnetică obținută prin microscopie tunel cu electroni (a) și prin microscopie tunel cu fotoni (b). În cel de-al doilea caz profilul suprafeței este mai bine pus în evidență.

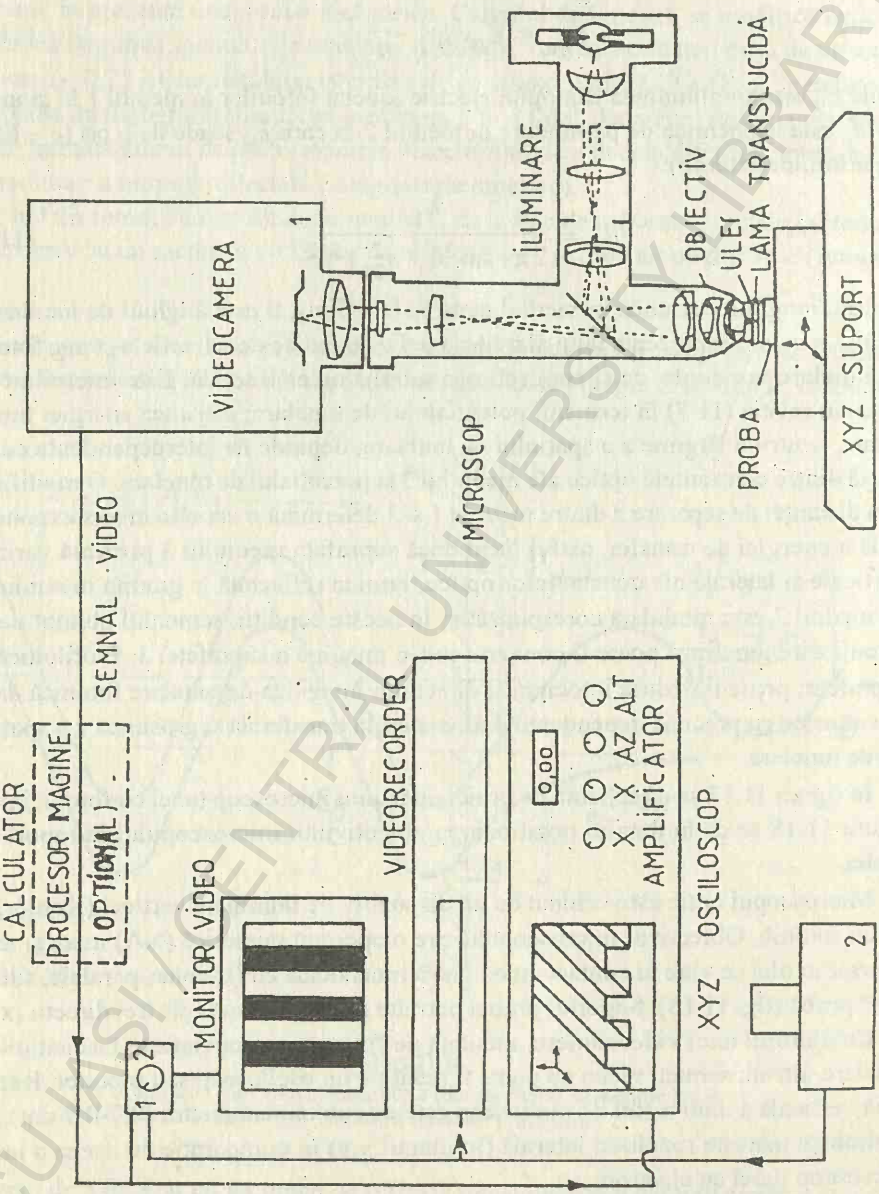


Fig. 11.17
Schema de principiu a unui microscop tunel cu fotoni

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

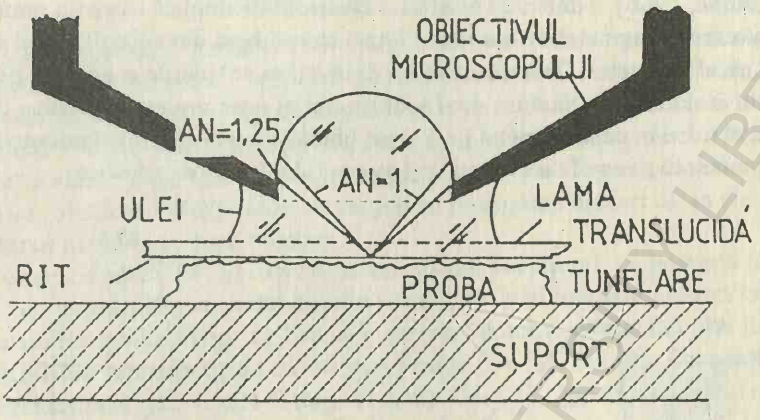


Fig. 11.18

Detaliu privind poziționarea obiectivului microscopului în raport cu proba: AN – apertura numerică; RTI – reflexie totală internă.

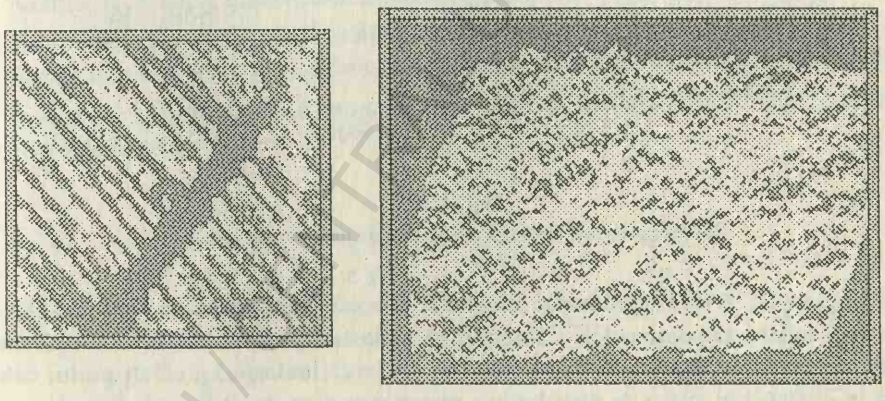


Fig. 11.19

Imaginea suprafeței unui cap de înregistrare magnetică obținută prin microscopie tunel cu electroni (a) și prin microscopie tunel cu fotoni (b)

11.5 Spectroscopia bazată pe efectul tunel inelastic

Efectul tunel inelastic a fost pus în evidență în structuri metal-izolator-metal în care izolatorul este dotat la interfață cu molecule organice, de H_2O sau de CO (Jak-

levic și Lambe, 1966). Tunelarea elastică a electronilor implică trecerea unui electron dintr-o stare ocupată dintr-un metal într-o stare liberă din celălalt metal situată la același nivel energetic. Când un electron dintr-un metal pierde energie la trecerea prin stratul izolator, excitând un mod vibrațional al unei molecule (centru de împrăștiere), el trece în celălalt metal pe o stare liberă situată la alt nivel energetic (inferior); spunem că avem de a face cu un fenomen de tunelare inelastică.

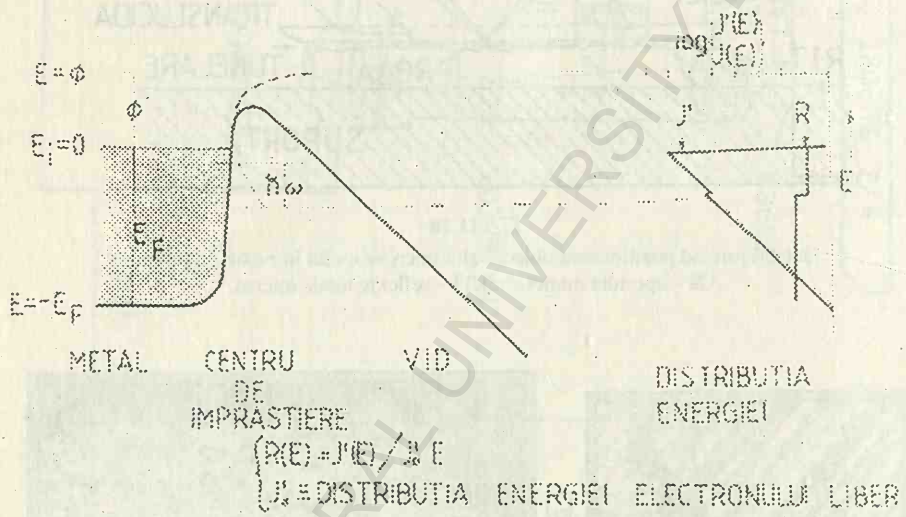


Fig. 11.20
Reprezentare schematică a procesului de tunelare inelastică

În figura 11.20 este reprezentat schematic procesul tunelării inelastice. Un electron care tunelează poate suferi o împrăștiere inelastică pe o moleculă adsorbită sau pe un complex molecular de suprafață. Împrăștierea inelastică a electronului este pusă în evidență în curba de distribuție a energiei prin aceea că energia lui este mai mică cu o cantitate egală cu energia modului vibrațional al moleculei pe care suferă împrăștierea ($\hbar\omega$). Deoarece secțiunea transversală de ciocnire este de obicei mică, modificarea energiei electronului apare ca un efect de prag. Prin urmare, curba energiei rezultante R (fig. 11.20) va prezenta o treaptă sub nivelul energetic Fermi la distanța $\hbar\omega$. Lărgimea treptei va fi în funcție de temperatura sistemului sau de cât de abruptă este marginea nivelului Fermi. Înălțimea treptei depinde numai de secțiunea transversală de ciocnire și de densitatea centrilor de împrăștiere. Astfel, tunelarea inelastică o putem defini ca o tunelare asistată de centri de împrăștiere. Densitatea curentului de tunelare inelastică se poate scrie (Flood, 1969):

$$j_{in}(E) = j_{el}(E) + j'_{el}(E+\hbar\omega)NT(\hbar\omega)\,, \qquad (11.9)$$

unde $j_{el}(E)$ reprezintă densitatea curentului corespunzătoare tunelării elastice a electronilor, N este densitatea centrilor de împrăștiere inelastică, iar T este secțiunea transversală de ciocnire. $T(\hbar\omega)$ depinde atât de probabilitatea ca un electron de energie $E + \hbar\omega$ să piardă energia $\hbar\omega$, cât și de raportul dintre probabilitățile de "eliberare" a electronului din starea de energie E și $E = \hbar\omega$. Teoretic este destul de dificil să se calculeze $T(\hbar\omega)$ deoarece nu putem presupune apriori că un electron va fi împrăștiat înainte sau după tunelare.

Considerând cazul unei structuri metal-izolator-metal, ce prezintă la interfețe centri de împrăștiere, curentul datorat conducției prin tunelare elastică crește liniar cu tensiunea aplicată (fig. 11.21a, A), curentul datorat conducției prin tunelare inelastică fiind reprezentat de curba prin puncte (fig. 11.21a, B). Curentul total este reprezentat prin linia frântă C (fig. 11.21a). Dacă se reprezintă grafic conductanța sistemului, $\frac{dI}{dV}$, în funcție de tensiune, tunelarea inelastică face să apară o treaptă în variația $dI/dV = f(V)$, figura 11.21b. Prin reprezentarea caracteristicii $d^2I/dV^2 = f(V)$ treapta de conductanță din figura 11.21b devine un maxim (pic), fig. 11.21c, a cărui poziție, $V_0 = \hbar\omega/q$, corespunde modului vibrațional al unei molecule. Electronii pot tunela inelastic dacă au suficientă energie pentru a excita un mod de vibrație de energie $\hbar\omega$. Deoarece moleculele, și în special cele organice, au un număr mare de moduri de vibrație, în mod corespunzător apare în spectrul $d^2I/dV^2 = f(V)$ un număr mare de maxime.

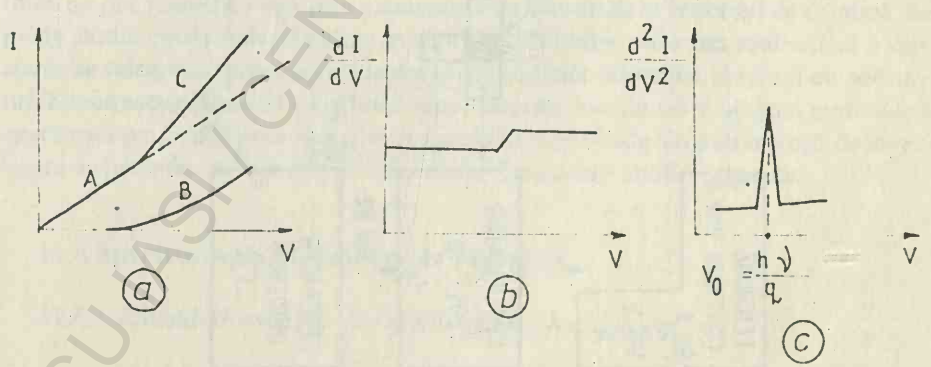


Fig. 11.21
Curentul total de tunelare (a), derivata de ordinul întâi (b) și derivata de ordinul doi (c) a curentului de tunelare printr-un sistem metal-izolator-metal

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

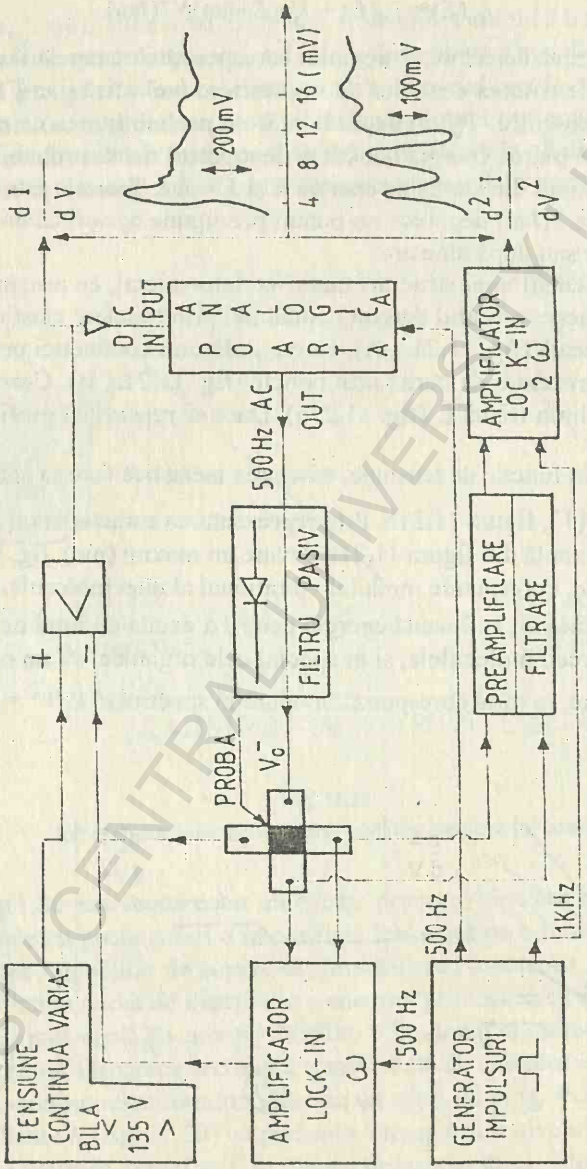


Fig. 11.22

Schema de ansamblu a circuitelor de măsură ale unui spectru de tunelare inelastică: $dI/dV = f(V)$ și $d^2I/dV^2 = f(V)$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Explicarea efectului tunel inelastic presupune luarea în considerare a interacțiunii electron-moleculă ca o interacțiune coulombiană între electron și momentul de dipol al moleculei și se ține cont și de dipolul imagine al moleculei în substratul metalic. În aceste condiții, maximele mari din spectrul de absorbție în infraroșu corespund în mod obișnuit cu picurile mari din spectrul de tunelare inelastică. Dar, experimental, s-a constatat că în spectrul de tunelare inelastică mai apar unele picuri care sunt complet absente în spectrul de infraroșu. Apariția acestor din urmă picuri se poate explica pe baza interacției electronului cu molecula prin intermediul polarizabilității moleculei. Această interacție presupune că electronul care tunelează induce un moment de dipol în moleculă și interacționează cu acesta. După cum se știe, modurile vibraționale cărora li se atașează o polarizabilitate sunt observate în spectroscopia Raman și se mai numesc și moduri active Raman. Prin urmare este de așteptat ca în spectrele de tunelare să apară atât modurile vibraționale active în infraroșu cât și modurile vibraționale active Raman. Spectroscopia de infraroșu se utilizează pentru probe masive. Spectroscopia Raman se utilizează în cazul când nu este posibilă utilizarea spectroscopiei de infraroșu, de exemplu, în studiul vibrațiilor moleculelor dintr-un solvent care este opac la radiația infraroșie sau a moleculelor care au moduri de vibrație inactive în spectroscopia de infraroșu.

În figura 11.22 se dă schema de ansamblu a circuitelor de măsură ale unui spectru de tunelare inelastică: $dI/dV = f(V)$ și $d^2I/dV^2 = f(V)$.

Pentru studiul moleculelor adsorbite la suprafața unui solid sau la interfață este dificil de folosit spectroscopia Raman sau spectroscopia de infraroșu, datorită rezoluției reduse (număr mic de molecule). Se folosește în acest scop spectroscopia tunel care operează în domeniul de energii de 0-500 meV. Cu ajutorul spectroscopiei tunel se pot identifica reacțiile elementare de suprafață în procesul de cataliză. Se poate studia cinetica de adsorbție la suprafața solidelor, structura moleculară a substanțelor adsorbite, precum și orientarea moleculelor adsorbite în raport cu substratul. Spectroscopia bazată pe efectul tunel inelastic are sensibilitate mai mare decât spectroscopia în infraroșu sau spectroscopia Raman și este singura metodă de investigare a spectrelor de vibrație a moleculelor din straturi subțiri organice.

11.6 Spectroscopia Mössbauer de suprafață

11.6.1 *Efectul Mössbauer sau rezonanța nucleară gama*

Efectul Mössbauer constă în fenomenul de emisie sau de absorbție de rezonantă nucleară fără recul a radiației gama (γ).

Emisia și absorbția de rezonanță a fotonilor γ sunt analoge cu fenomenul corespunzător din optică. Există însă o deosebire esențială între cele două fenomene. Fe-

nomenul de absorbție rezonantă optică presupune tranziții ale electronilor de pe păturile exterioare ale învelișului atomic, pe când tranzițiile gama presupun variații ale stărilor energetice ale nucleului.

Să considerăm un atom sau un nucleu izolat (liber) de masă M, inițial în repaus. Fie $\vec{p}_\gamma$ impulsul cuantei γ emise când nucleul trece din starea energetică E_i în starea energetică E_f; $\Delta E_{if} = E_0 = E_i - E_f$ reprezintă separarea energetică dintre nivelurile de tranziție. Impulsul primit de nucleu, $\vec{p}_r$, numit și impuls de recul, trebuie să fi egal și de semn contrar cu impulsul $\vec{p}_\gamma$, conform legii conservării impulsului: $\vec{p}_r = -\vec{p}_\gamma$. Prin urmare, o parte din energia fotonului gama emis va fi preluată de nucleu sub formă de energie de recul, E_r,

$$E_r = \frac{p_r^2}{2M} = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_{\gamma_e}^2}{2Mc^2}, \tag{11.10}$$

unde E_{γ_e} este energia cuantei emise iar c – viteza luminii. Din legea conservării energiei rezultă că

$$E_{\gamma_e} = E - E_r, \tag{11.11}$$

adică energia cuantei emise E_{γ_e} nu este cea dată de separarea energetică dintre niveluri, E_0, ci, datorită reculului, va fi mai mică.

În cazul absorbției fotonului γ, de impuls p_γ, se transferă nucleului absorbant impulsul pe care îl are, ceea ce determină și cedarea unei energii de recul $E_r = p_\gamma^2 / 2M$, adică

$$E_\gamma(\text{absorbit}) = E_{\gamma_e} = E_0 + E_r. \tag{11.12}$$

Să considerăm procesul complet emisie-absorbție a fotonului γ. Rezonanța unei surse S ce emite fotonii γ și a unei probe P ce absoarbe fotonii γ, se poate produce numai dacă cunatele incidente posedă atât o energie necesară pentru a atinge starea E_i, cât și energia de recul E_r care trebuie furnizată nucleului absorbant (proba P). Starea excitată E_i nu poate fi caracterizată printr-o energie bine definită E_0, ci printr-o probabilitate $N(E)$ de a avea energia E distribuită în jurul energiei E_0, dată de relația Breit-Wigner,

$$N(E) = \frac{\beta^2/4}{(E - E_0)^2 + \beta^2/4}, \tag{11.13}$$

unde prin β s-a notat lărgimea naturală a liniei de rezonanță legată de timpul de viață τ al stării excitate prin relația $\beta\tau = \hbar$. Probabilitatea de emisie (sursa S) și de absorbție (proba P) în funcție de energie se dă în figura 11.23.

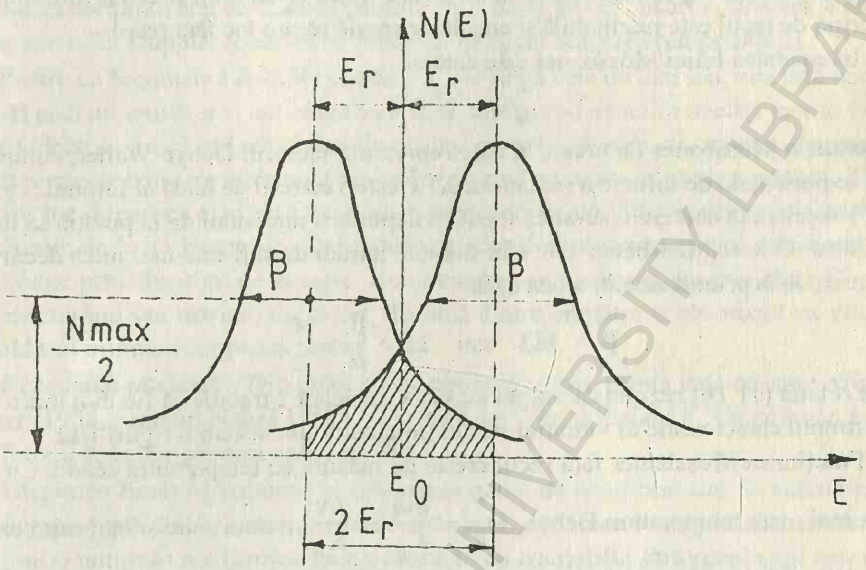


Fig. 11.23
Dependenţa de energie a probabilităţii de emisie (de către o sursa) şi de absorbţie (de către o probă) a fotonilor gama

Rezonanţa se realizează numai pentru partea de suprapunere a liniilor de emisie şi absorbţie, după cum se vede din figură, adică dacă se îndeplineşte condiţia

$$\beta \geq 2E_r . \qquad (11.14)$$

Pentru tranziţii nucleare ce prezintă interes în efectul Mössbauer, lărgimea liniei este situată în intervalul $10^{-10} < \beta < 10^{-4}$ eV, iar energiile de recul sunt cuprinse în domeniul $10^{-3} < E_r < 10$ eV. Se observă că nu este îndeplinită condiţia de rezonanţă. Raportul dintre aria haşurată de pe figură şi aria totală limitată de cele două curbe dă probabilitateea ca fotonul γ să aibă exact energia necesară pentru excitarea nucleului. Din figura 11.23 se mai observă că deplasarea celor două curbe (ce determină suprapunerea – aria haşurată) este determinată de valoarea energiei de recul E_r. Suprapunerea celor două curbe, care corespunde condiţiei de rezonanţă, are loc când probabilitatea excitării este maximă, ceea ce impune să se reducă la minim energia de recul.

Radiaţia γ poate fi emisă de nucleu fără recul dacă se evită preluarea reculului prin rigidizarea nucleului într-o stare de agregare densă cum este, de exemplu, reţeaua cristalină, dar nu numai, căci efectul Mössbauer ca atare este pus în evidenţă şi la starea solidă amorfă. În acest caz, impulsul de recul este primit direct de întreaga

rețea și datorită raportului foarte mare dintre masa cristalului și cea a fotonului γ, energia de recul este neglijabilă și emisia se spune că are loc fără recul.

Intensitatea liniei Mössbauer este dată de

$$f = e^{-k^2\langle x^2\rangle}, \tag{11.15}$$

fracțiunea Mössbauer fără recul și care reprezintă factorul Debye-Waller, cunoscut din experiențele de difuzie a radiațiilor X. $\vec{k}$ este vectorul de undă al fotonului γ, iar $\langle x^2\rangle$ reprezintă abaterea pătratică medie a deplasării nucleului de la poziția sa de echilibru. O linie Mössbauer este clar definită numai dacă β este mai mică decât separarea de la primul satelit, adică dacă

$$\beta < \hbar\Omega \quad \text{sau} \quad \Omega > \frac{\beta}{\hbar} = \frac{1}{\tau}. \tag{11.16}$$

Din relația (11.16) rezultă că durata de viață nucleară τ trebuie să fie mai mare decât timpul caracteristic al vibrației rețelei (nucleelor din sistemul rigid) $1/\Omega$.

Fracțiunea Mössbauer fără recul crește pe măsură ce temperatura scade. Cu cât este mai mare temperatura Debye, $\Theta_D = \frac{\hbar\omega}{K_B} = \frac{\hbar\nu}{K_B}$, a unui solid și mai mică energia de recul, cu atât este mai mare fracțiunea Mössbauer fără recul. În tabelul 11.1 se dau valorile lui f pentru câteva nuclee mai des folosite în spectroscopia Mössbauer la trei valori ale temperaturilor.

Tabelul 11.1 Fracțiunea fără recul a emisiei gama rezonante (factorul Debye-Waller = f) a unor nuclee Mössbauer tipice

Nucleul \ Temperatura	300 K	90 K	4 K
$^{57}_{Fe}$	0,7	0,87	0,9
$^{119}_{Sn}$	0,05	0,40	0,71
$^{161}_{Dy}$	0,13	0,60	0,80
$^{169}_{Tm}$	0,7	0,9	0,95
$^{197}_{Au}$	$<10^{-4}$	0,03	0,20

În cele de mai sus s-a presupus că sistemul emițător și cel absorbant sunt în repaus. În realitate, atomii emițători și cei absorbanți se găsesc în mișcare termică, iar această mișcare provoacă o lărgire suplimentară a liniilor de emisie și de absorbție numită lărgire Doppler.

Pentru a se realiza un proces rezonant Mössbauer, adică pentru ca radiația gama implicată să apară ca o radiație monocromatică, de energie egală cu distanța energetică dintre nivelurile nucleare care intervin în proces, este necesar ca să se evite

preluarea reculului atât de fotonul gamma emis cât și de cel absorbit, precum și anularea efectului Doppler (ceea ce se poate realiza prin scăderea temperaturii).

Pentru ca fenomenul de RNγ să aibă loc, pe lângă cele de mai sus, mai este necesar ca nucleul emițător și cel absorbant să se afle ambii exact în același mediu (anturaj) electric, adică să facă parte din același compus chimic, cu aceeași structură. Dacă nucleele izomere interesate în proces nu sunt ecranate în aceeași măsură, RNγ nu are loc deoarece energia fotonului γ este modificată la traversarea învelișului electronic de la un izomer la altul datorită excitării electronice a unor covalențe ce se produc prin absorbții de energie. Compensarea se poate realiza prin efect Doppler, micșorând sau mărind, după caz, distanța dintre emițător și absorbant cu viteze de ordinul milimetrilor pe secundă.

Rezonanța nucleară γ fără recul a fost obținută pentru prima dată de către Mössbauer (1958, premiul Nobel 1961) la o probă de ^{191}Ir, utilizând ^{191}Os ca sursă pentru fotonii γ, la temperaturi coborâte (88 K).

Lărgimea liniei Mössbauer în rezonanța gama de absorbție sau de emisie este foarte apropiată de cea naturală. Pe de altă parte, deoarece în majoritatea cazurilor lărgimile naturale ale liniilor gama asociate cu tranzițiile fără recul sunt mici în comparație cu energiile caracteristice de interacțiune ale nucleelor cu electronii vecini, atunci interacțiuni foarte mici între nucleu și electronii orbitali care nu pot fi observate direct prin alte metode, se manifestă pregnant în spectrul Mössbauer. Prin urmare, spectrul de rezonanță gama fără recul prezintă o structură hiperfină, a cărei interpretare conduce la determinarea unor parametri atomici și nucleari, constituind baza pentru aplicațiile efectului Mössbauer.

Forma spectrelor Mössbauer depinde nu numai de proprietățile microscopice, adică de interacțiunile hiperfine statice și dinamice, cât și de interacțiunile macroscopice: distribuția nucleelor Mössbauer în sursă și absorbant, grosimea lor etc.

În ceea ce privește rezoluția, efectul Mössbauer întrece toate metodele spectrometrice cunoscute, deoarece se pot măsura variații relative ale energiei mai mici decât β/E, care, de exemplu, pentru cazul ^{57}Fe este de $3 \cdot 10^{-13}$.

11.6.2 *Schema de principiu și părțile componente ale unui spectrometru Mössbauer*

Există două aranjamente posibile de înregistrare a spectrelor Mössbauer: utilizând metoda absorbției de rezonanță și cea a împrăștierii de rezonanță. Aranjamentul experimental, pentru ambele metode de rezonanță, este cel prezentat în figura 11.24.

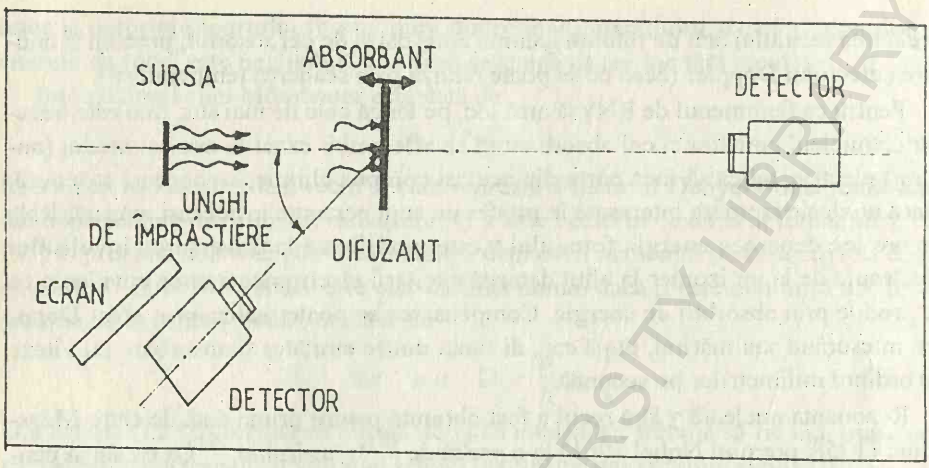


Fig. 11.24
Schema de principiu a unui spectrometru Mössbauer

În cazul absorbției de rezonanță se observă transmisia radiației gama printr-un absorbant, viteza relativă sursă-absorbant fiind schimbată într-un domeniu adecvat pentru a obține efectul sub forma absorbției de rezonanță. Înregistrarea spectrului Mössbauer de absorbție se face astfel. Un contor gama (detectorul, un cristal scintilator cu fotomultiplicator) detectează cuantele gama emise de sursă care au trecut prin absorbant; acesta poate fi deplasat cu o viteză relativă $\pm v$ față de sursă. Mișcarea absorbantului cu viteza $|v|$ înseamnă variația energiei cuantei gama incidente în raportul $\Delta E/E = \pm v/c$ și prin urmare, dacă ΔE este comparabil cu gamma, are loc o schimbare a condițiilor în care se petrece absorbția. Experimental se înregistrează numărul de pulsuri în detector, N, în funcție de viteza v, ridicându-se așa-numitul spectru de viteză. Mișcarea relativă sursă-absorbant realizează o baleiere a energiei cuantelor gama, explorându-se în acest fel spectrul de linii al absorbantului sau al sursei.

Împrăștierea de rezonanță (reemisia) poate fi observată la diferite unghiuri de împrăștiere.

Echipamentul de bază al unui spectrometru Mössbauer cuprinde: sursa Mössbauer, absorbantul (difuzantul), detectorul, sistemul de realizare a mișcării realtive sursă-absorbant.

Sursa Mössbauer este sistemul emițător de radiații gamma. Se cunosc peste 70 de izotopi Mössbauer. Dintre izotopii Mössbauer s-a dovedit că prezintă proprietăți optime pentru aplicații izotopii ^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{125}Te, ^{197}Au și ^{121}Sb, precum și o serie de izotopi ai pământurilor rare, îndeosebi ^{161}Dy.

Absorbantul îl constituie substanţa (eşantionul de studiat) ale cărei nuclee produc efectul Mössbauer de absorbţie de rezonanţă fără recul.

Detectorii utilizaţi în rezonanţa nucleară γ sunt: contorii proporţionali gazoşi, detectorii gazoşi de rezonanţă, detectorii cu scintilaţii şi detectorii semiconductori.

Sistemele de realizare a mişcării relative sursă-absorbant trebuie să permită obţinerea unor viteze riguros controlate, cuprinse într-o gamă largă ce se extinde de la zecimi de milimetri pe secundă până la zeci de centimetri pe secundă. În acest scop se utilizează: vibratoare mecanice, hidraulice, electrodinamice, piezoelectrice şi magnetostrictive.

11.6.3 *Particularităţi ale efectului Mössbauer la suprafaţa (interfaţa) solidelor şi la straturi subţiri. Aplicaţii*

Spectroscopia Mössbauer oferă posibilitatea unică pentru analiza locală a proprietăţilor de structură electronică şi magnetică a suprafeţelor, interfeţelor şi a straturilor (filmelor) subţiri.

Pentru studiul comportării suprafeţelor solide, izotopii Mössbauer se folosesc drept "sondă". În acest scop ei trebuie implantaţi printr-o metodă oarecare în stratul de suprafaţă sau se depun într-un strat subţire, dacă este posibil un strat monoatomic (prin epitaxie în fascicul molecular). După cum atomii "sondă" (sursă) sunt depuşi simultan cu nucleele matricei gazdă sau sunt depuşi pe suprafaţa matricei gazdă şi difuzaţi termic, se obţin distribuţii diferite ale nucleelor în sursă la diferite adâncimi. În primul caz se obţine, de obicei, o distribuţie uniformă, iar în cel de-al doilea caz o distribuţie gaussiană, care afectează în mod diferit spectrul Mössbauer.

Pentru studiul suprafeţelor şi al straturilor subţiri se utilizează, de obicei, metoda împrăştierii de rezonanţă. Eşantionul de studiat, pe care este depus monostratul martor (de sondare) se plasează în vid ultraînalt ($p < 10^{-8}$ Torr) şi în cele mai multe cazuri se realizează şi conversia electronică a spectrelor Mössbauer, rezultând aşa-numita spectroscopie Mössbauer cu conversie electronică (SMCE).

După cum am arătat, intensitatea liniei Mössbauer este determinată de fracţiunea f fără recul, relaţia (11.15), care depinde la rândul ei de deplasarea termică $\langle x^2 \rangle$ în direcţia cuantei γ şi care depinde de masa atomilor (nucleelor) şi de constantele de forţă care caracterizează interacţiunea acestora. Deplasările medii pătratice, $\langle x^2 \rangle$, din poziţia de echilibru pentru un atom situat la suprafaţă vor fi diferite faţă de cele ale atomului situat în interiorul cristalului şi vor depinde de direcţia faţă de normala la suprafaţă. Astfel, pentru atomul din poziţia A (fig. 11.25) mărimea $f_\perp$ pentru emisia după direcţia normală ($\vec{n}$) va fi mai mare decât mărimea $f_\parallel$ pentru emisia para-

lelă cu suprafața, iar pentru atomii B și C este de așteptat ca situația să fie inversă. Astfel, calculele teoretice efectuate pentru deplasarea pătratică medie $\langle x^2 \rangle$, în funcție de suprafața liberă a unui cristal cubic, au arătat că $\langle x^2 \rangle_\perp$ la suprafață este de două ori mai mare decât valoarea în interiorul cristalului, iar $\langle x^2 \rangle_\parallel$ este mai mare doar cu 30%. Anizotropia absorbției fără recul la suprafața solidelor face posibilă obținerea de informații cu privire la dinamica (vibrația) atomilor la suprafață.

Emisia unui foton gama duce la o variație a masei nucleului emițător. Este de așteptat ca această modificare a frecvenței de vibrație a nucleului emițător, care, datorită sensibilității deosebite a metodei Mössbauer, poate fi pusă în evidență. Micșorarea masei nucleului emițător are drept consecință micșorarea energiei cinetice în procesul fără recul care se transmite corpului solid. Această micșorare a energiei cuantei γ emise poate fi privită ca un efect Doppler de ordinul doi, condiționat de mișcarea termică a atomilor și se numește deplasare de temperatură sau deplasare relativistă a liniei Mössbauer. Dar, ca și fracțiunea f fără recul, deplasarea Doppler de ordinul doi depinde de amplitudinea pătratică medie, respectiv, de viteza pătratică medie a deplasării rețelei. De aceea efectul Mössbauer poate oferi informații despre frecvențele modurilor locale de vibrație, fenomenele de adsorbție sau desorbție la suprafață, cinetica reacțiilor chimice la suprafață, efectele de anizotropie la suprafață, fenomenele de coroziune etc.

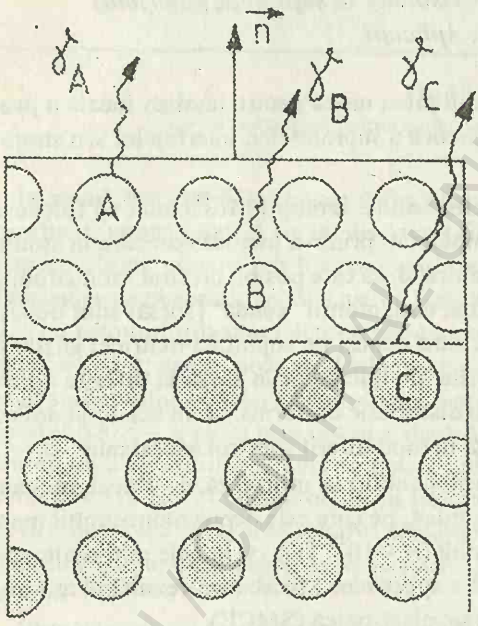


Fig. 11.25
Pozițiile diferite ale atomilor în stratul de la suprafață și în volum influențează dependența unghiulară a fracțiunii Mössbauer fără recul, f

În cazul în care atomul Mössbauer difuzează în solid, mișcarea atomică poate fi observată direct din lărgirea sau îngustarea liniei Mössbauer, prin urmare efectul Mössbauer poate fi folosit la studiul difuziei la suprafață (interfață) și în straturi subțiri.

Considerațiile de simetrie în dispunerea liniilor de absorbție în spectrele Mössbauer sunt legate de despicarea cuadrupolară ε care poate apărea în cazul nucleelor deformate. Prin urmare, din considerente de simetrie se poate determina dacă geometria moleculară în jurul unui element este distorsionată sau nu. În plus, valoarea despicării cuadrupolare ε și deplasarea izomerică S dă informații locale cu privire la gradientul câmpului electric și asupra densității electronice în jurul nucleului. Dacă experiențele se efectuează în vid ultraînalt și dacă se modifică intenționat starea suprafeței prin reacția cu gaze sau acoperirea cu un alt material solid, atunci structura locală a suprafeței în timpul acestor procese se poate studia în funcție de starea electronică a suprafeței.

Analiza locală a parametrilor interacțiunii hiperfine în spectroscopia Mössbauer se poate face prin intermediul câmpului magnetic hiperfin, B_{hf}, care joacă rolul de câmp "sondă" ("analizor") al magnetismului local. Pe această bază este posibil accesul experimental la problemele magnetismului de suprafață, a comportării strict momentane a magnetizării suprafeței (configurația de spin), asupra descreșterii termice a magnetizării la suprafață și într-un strat subțire, precum și cu privire la oscilațiile Friedl ale magnetizării sau a câmpului hiperfin (Wang și Freeman, Gradmann et al.). Valorile lui B_{hf}, S și ε se pot obține simultan de la două straturi atomice succesive.

În figura 11.26 se dau spectrele Mössbauer de conversie electronică (SMCE) pentru filme subțiri de Fe(110) pe substrat de W(110) curate (a), acoperite cu un film subțire de Ag de grosime, 19 straturi atomice (b) și respectiv, 20 straturi atomice (c). Pentru toate trei spectrele, raportul intensităților celor șase linii este aproximativ egal cu: $I_1:I_2:I_3:I_4:I_5:I_6 = 3:0,14:1:1:0,14:3$, care corespunde unui unghi de 15° între direcția radiației incidente γ și direcția vectorului magnetizație de saturație J_s. Când iradierea se face în direcția [110], J_s cade în planul stratului, ceea ce este de așteptat, datorită anizotropiei de formă. În plus, rezultă că J_s este în lungul direcției [110], în contrast cu axa ușoară corespunzătoare materialului masiv care este după direcția [001]. Comutarea lui J_s pentru stratul subțire de Fe în direcția [110] se datorește existenței unei anizotropii de suprafață în planul suprafeței.

Prin efect Mössbauer se mai pot studia și tranzițiile de fază magnetice deoarece această metodă permite să se detecteze variații foarte fine ale câmpului magnetic intern și prin urmare se pot determina unele proprietăți magnetice în regiunea critică, ca și a punctului Curie. În cazul tranzițiilor de fază magnetice vibrațiile rețelei la punctul Curie sunt puternic anarmonice. Din această cauză, la punctul Curie apar comportări anomale ale fracțiunii f fără recul. Spectrele Mössbauer "anomale" se caracterizează prin prezența simultană a unui pic central pronunțat, care indică o

stare paramagnetică și a unei structuri hiperfine caracteristică stării magnetice ordonate.

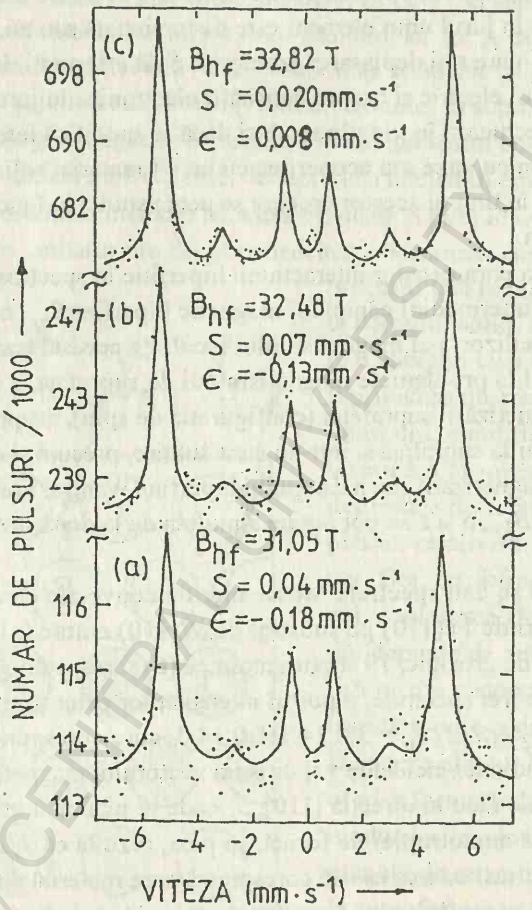


Fig. 11.26

Spectrele Mössbauer de conversie electronică pentru straturi subțiri de Fe(110) pe W(110): a) straturi curate; b) și c) straturi de Fe acoperite cu un film de Ag de 19 straturi atomice, respectiv de 20 straturi atomice (Korecki și Gradmann).

Violet și Lee sunt primii care au arătat că spectroscopia Mössbauer este foarte adecvată pentru cercetarea comportării straturilor subțiri magnetice, furnizând informații cu privire la diferența care există între proprietățile magnetice ale straturilor subțiri (magnetizație la saturație, anizotropie magnetică, temperatură Curie,

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

structură magnetică de spin etc.) și cele ale materialelor masive corespunzătoare. Pentru un timp de măsurare – prin metode obișnuite – mai mare decât 1s, dimensiunea critică la straturi subțiri este în jur de 27 Å. În cercetările de magnetism cu ajutorul efectului Mössbauer, timpul de măsurare intrinsec este de ordinul perioadei nucleare Larmor. Acesta este mai mic cu mai multe ordine de mărime decât timpul de măsurare al metodelor convenționale, de aceea efectul Mössbauer oferă posibilitatea de studiu al magnetismului în sisteme de câteva straturi atomice grosime.

BIBLIOGRAFIE

1. MILLS, D.K., Phys. Rev., B3(1971)3887
2. BINDER, K., în *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol.8, editors C.Domb and J.L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983)1
3. DIEHL, H.W., în *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol.10, editors C.Domb and J.L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983)76
4. KANEYOSHI, T., *Introduction to Surface Magnetism*, Boca Raton, CRC Press, Florida, 1991
5. HASEGAWA, H., în *Magnetic Properties of Low-Dimensional System II*, editors L.M. Falicov, F. Mejia-Lira und J. Moran-Lopez (Springer-Verlag, Berlin, 1990)175
6. FREEMAN, A.J., FU, C.L., SHINISHI, S., WEINERT, M., în *Polarized Electrons in Surfaces Physics*, editors M. Takahashi et al. (World Scientific, Singapore, 1985)3
7. FREEMAN, A.J., FU, C.L., LEE, J.L., OGUCHI, T., în *Physics of Magnetic Materials*, editors M. Takahashi et al., World Scientific, Singapore, New York, London, Hong Kong, 1987
8. CHUN, L.L., FREEMAN, A.J., FU, C.L., J. Magn. Magn. Mater., 83(1990)51
9. RAU, C., JIN, C., XING, G., Phys. Lett. , 144A(1990)406
10. NEEL, L., J. Phys. Radium, 15(1954)225
11. GRADMAN, U., J. Magn. Magn. Mater., 54(1986)733
12. HEINRICH, B., URQUHART, K.B., ARROTT, A.S., COCHRAN, J.F., MYRTLE, K., PURCELL, S.T., Phys. Rev. Lett., 59(1987)1756
13. KOON, N.C., JONKER, B.T., VOLKENING, F.A., KREB, J.J., PRINZ, G.A., Phys. Rev. Lett., 59(1987)2463
14. PURCELL, S.T., HEINRICH, B., ARROTT, A.S., J. Appl. Phys., 64(1988)5337
15. GAY, J.G., RICHTER, R., Phys. Rev. Lett., 56(1986)2728
16. GAY, J.G., RICHTER, R., J. Appl. Phys., 61(1987)3362
17. BERGHAUS, A., FARLE, M., LI, Y., BANBERSCHKE, K., în *Magnetic properties of Low-Dimensional Systems II*, editors L.M. Falicov, F. Mejia-Lira and J.L. Moran-Lopez (Springer-Verlag Berlin, 1990)61
18. KORECKI, J., GRADMANN, U., Phys. Rev. Lett., 55(1985)2491
19. BURZO, E., *Fizica fenomenelor magnetice*, Edit. Academiei, București, Vol.II-1981, Vol.III-1983
20. BARB, D., *Efectul Mössbauer și aplicațiile sale*, Edit. Academiei, București, 1972
21. OEPEN, H.P., KIRSCHNER, J., J. Phys. Rev. Lett., 62(1989)819

22. SCHEINFEIN, M.R., UNGURIS, J., CELOTTA, R.J., PIERCE, D.T., în *Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems II*, editors L.M. Falicov, F. Mejia-Lira and J.L. Moran-Lopez (Springer-Verlag Berlin, 1990)2

23. BURSUC, I.D., SUCIU, M.P., *Pături subțiri feromagnetice*, Edit. Academiei, București, 1969

24. CRIȘAN, M., ANGHEL, AL., *Tranziții de fază și fenomene critice* (Edit. Dacia, Cluj-Napoca, 1983)14

25. KANEYOSHI, T., TAMURA, I., SARAMENTO, E.F., Phys. Rev., B28(1983)6491

26. TAMURA, I., SARAMENTO, E.F., FITTIPALDI, I.P., KANEYOSHI, T., Phys. Status Solidi (b), 118(1983)409

27. SARAMENTO, E.F., TAMURA, I., KANEYOSHI, T., Z. Phys., B54(1984)241

28. SANCHEZ, J.M., MORAN-LOPEZ, J.L., în *Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems*, editors L.M. Falicov and J.L. Moran-Lopez (Springer-Verlag Berlin, 1986)114

29. BUKHARD, T.W., EISENNIEGLER, E., Phys. Rev., B16(1977)3213

30. TSALLIS, C., în *Magnetic Properties of Low-Dimensional Systems*, editors L.M. Falicov and J.L. Moran-Lopez (Springer-Verlag Berlin, 1986)98

31. BINDER, K., LANDAU, D.P., Phys. Rev. Lett., 52(1984)318

32. KUMAR, P., Phys. Rev., B10(1974)2928

33. LUBENSKY, T.C., RUBIN, M.H., Phys. Rev., B12(1975)3885

34. CALLEN, H.B., Phys. Lett., 4(1963)161

35. WOLFRAM, T., DE WAMES, R.E., HALL, W.F., PALMBERG, P.W., Surface Science, 28(1974) 45

36. MORAN-LOPEZ, J.L., SANCHEZ, J.M., Phys. Rev., B39(1989)9746

37. PAYANDEH, B., ROBERT, M., Phys. Rev., B41(1990)2339

38. LANDAU, D.P., BINDER, K., Phys. Rev., B41(1990)4786

39. RAU, C., ROBERT, M., Phys. Rev. Lett., 58(1987)2714

40. KANEYOSHI, T., J. Phys. C: Solid State Physics, 19(1986)L 557

41. PIPPARD, A.B., *The Elements of Classical Thermodinamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1957

42. KANEYOSHI, T., Physics, A, 163(1990)533

43. TABORELLI, M., ALLENSPACH, R., BOFFA, G., LANDOLT, M., Phys. Rev. Lett., 56(1986) 2869

44. CARBONE, C., KISKER, E., Phys. Rev., B36(1987)1280

45. PAUL, O., TOSCANO, S., HUFRSH, W., LANDOLT, M., J. Magn. Magn. Mater., 84(1990)L 7

46. KANEYOSHI, T., Phys. Rev., B43(1991)6109

47. WELLER, D., ALVARADO, S.F., Phys. Rev., B37(1988)9911

48. ALVARADO, S.F., CAMPAGNA, M., CICCACCI, F., HOPSTER, H., J. Appl. Phys., 53(1982) 7920

49. DIEHL, H.W., EISENRIEGLER, E., Phys. Rev., B30(1984)300

50. RAU, C., JIN, C., ROBERT, M., Phys. Lett., 138A(1989)334

51. BURSUC, I.D., SULIȚANU, N.D., *Solidul. Fenomene. Teorii. Aplicații* (Edit. Științifică, București, 1991)318

52. WALKER, J.C., DROSTE, R., STERN, G., TYSON, J., J. Appl. Phys., 55(1984)2500

53. KORECKI, J., PRZYBYLSKI, M., GRADMANN, U., J. Magn. Magn. Mater., 89(1990)325

54. PĂPUȘOI, C., *Proprietăti magnetice ale corpului solid și fenomene de rezonanță magnetică*, Partea II (Universitatea "Al. I. Cuza" Iasi, 1988)129

55. ANGHEL, AL., *Magnetismul metalelor. Metode și modele* (Edit. Dacia, Cluj-Napoca, 1986)7

56. KANEYOSHI, T., *Amorphous Magnetism*, Boca Raton, CRC Press, Florida, 1984

57. CULLEN, J.R., HATHAWAY, K.B., COEY, J.M.D., J. Appl. Phys., 63(1988)3649

58. IVISON, P.K., COWLAM, N., GIBBS, M.R.J., PENFOLD, J., SHACKLETON, C., J. Phys.: Condensed Matter, 1(1989)3655; J. Non-Crystall. Solids, 117(1990)666

59. DING, B.Z., LU, J., WANG, J.T., LI, S.L., LI, G.S., J. Magn. Magn. Mater., 89(1990)70

60. CHUDNOVSKY, E.M., SEROTA, R.A., J. Phys., C: Solid State Physics, 16(1983)4181

61. CHUDNOVSKY, E.M., SASLOW, W.M., SEROTA, R.A., Phys. rev., B33(1986)251

62. NAIT-LAZIZ, H., DEMANGEAT, C., *On a possible Antiferromagnetic to Ferromagnetic Transition in Terms of the Slab Thickness*, 6th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSF6), Paris, 1992, Abstracts, 104

63. PASYUK, V.V., LAUTER, H.J., BLAND, J.A.C., PETRENKO, A.V., *Magnetic Properties of Ultrathin Films Studied by Polarized Neutron Specular Reflection*, ICSF6, Paris, 1992, Abstracts, 67

64. BALCERZAK, T. et al., *Magnetic Properties of Monolayer with a Modified Gaussian Distribution of Exchange Integrals*, 13th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS13), Glasgow, 1991, DIGEST, 342

65. BLAND, J.A.C. et al., *Magnetization and Magnetorezistance of Co/GaAs (001) Films*, ICMFS13, Glasgow, 1991, DIGEST, 329

66. GRONCKEL, H.A.M., et al., *Interfaces and Strain in Multilayers Probed by NMR*, ICMFS 13, Glasgow, 1991, DIGEST, 183

67. TANG, H., et al., *Investigation of Interface Magnetism of Fe(100)/Ag(100) Multilayers Grown by Molecular Beam Epitaxy*, ICMFS13, Glasgow, 1991, DIGEST, 178

68. SULIȚANU, N., *Magnetic Anisotropy of Ni-W Thin Films*, ICSF6, Paris, 1992, Abstracts, 105

69. PICK, S., DREYSSE, H., Magnetic Anisotropy of a Transition Metal Monolayer and Bilayer, Appl. Surf. Science, 65/66(1993)140

70. ILKOVIC, V., "Surface Phase Diagrams of the Semi-infinite Ising Model with Surface Amorphization", Appl. Surf. Science, 65/66(1993)149

71. SULIȚANU, N., *Perpendicular Magnetic Anisotropy of Nickel-Tungsten. Thin Films*, 14th General Conference of the European Physical Society, Condensed Matter Division, Madrid, March 28-31 1994, Europhysics Conference Abstracts, Vol.18A, 129

72. RETTORI, A., *Surface Magnetic Reconstruction*, International Conference on Magnetism, Warsaw, Poland, August 22-26 1994, Abstracts, 496

Redactor: Mihaela POPOVICI

Tehnoredactor: Alexandru CVASNÂI

Format: 70×100/16
Coli tipo: 24,25
Apărut: 1998
Comanda: 945

Tiparul executat la Imprimeria Universității «Al. I. Cuza» Păcuran 9 032/114947

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ECU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY